Geschlossen am 5. Februar 1917.

GENERAL LIBRARY
1917. FEB 9 1920
UNIV. OF MICH.

No. 1 u. 2.

JOURNAL

FÜR

CHEMICAL LIBRARY

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON H. KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

UNTER SCHRIFTLEITUNG
VON

A. DARAPSKY.

NEUE FOLGE, BAND 95.

ERSTES UND ZWEITES HEFT.

MIT EINEM BILDNIS.

LEIPZIG, 1917.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24,—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.

Inhalt.

Seite

E. Mohr: Zur Erinnerung an Ernst v. Meyer 1

G. Bruhns (Charlottenburg): Über das Kaliumdichromat als Urmaß (III) 37

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Ernst Müller: 142. Über einen neuen Nachweis von Kohlenstoff in anorganischen und organischen Substanzen 53

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

Ferdinand Mauthner: Über die Synthese der Arylfettsäuren . 55

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Prof. Dr. A. Darapsky, Cöln a. Rh., Karolingerring 36.

Einlauf.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

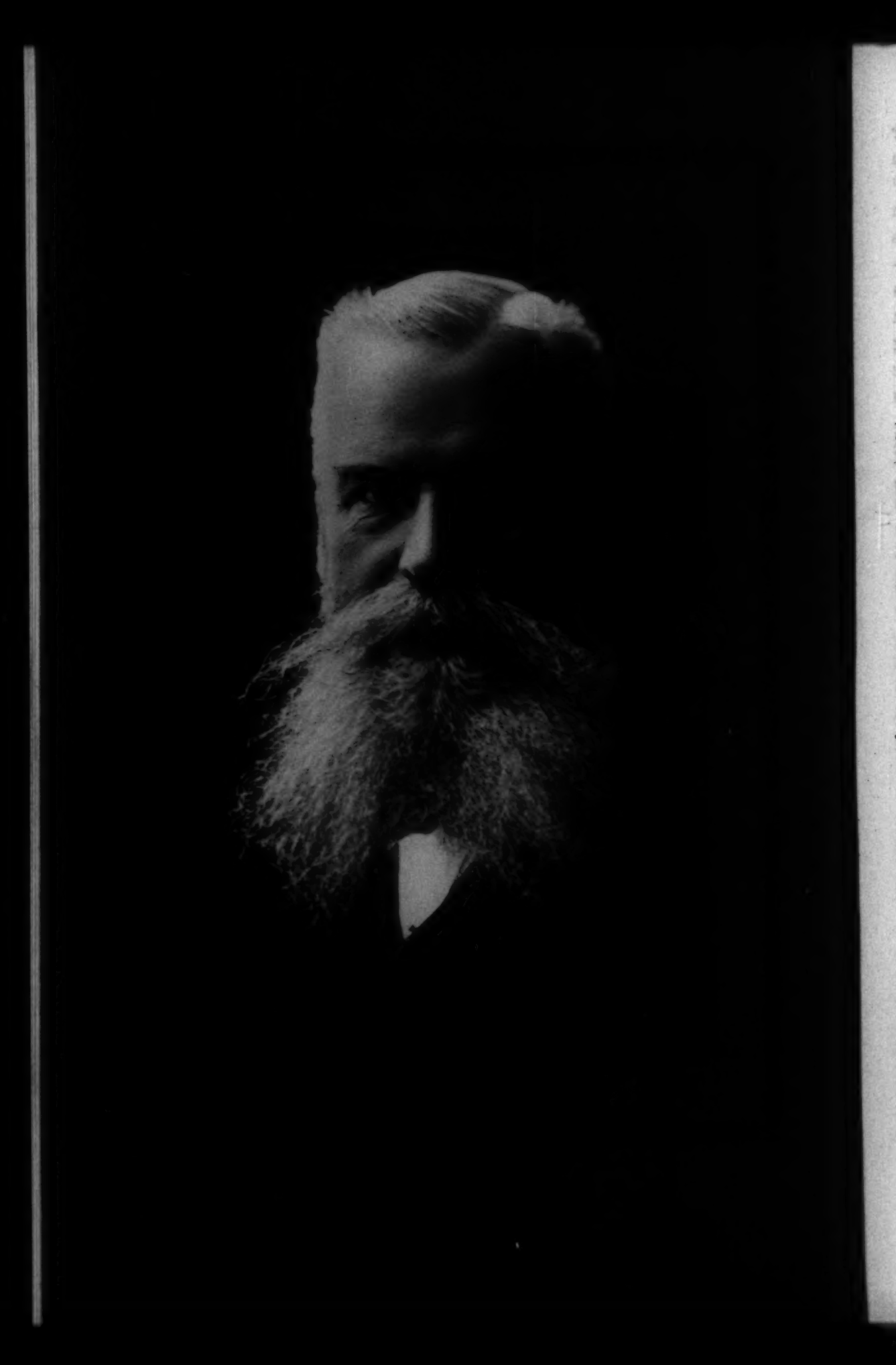
Theodor Curtius: 143. Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide. (Schluß.) (Eingegangen 4. 2. 17.)

Von dem dieser Nummer vorangestellten Bildnisse

Ernst v. Meyer

habe ich Exemplare auf Karton im Format von 29 × 43 cm anfertigen lassen, die zum Einrahmen bestimmt sind. Der Preis eines Exemplares beträgt M. 1.50.

Leipzig. Johann Ambrosius Barth.



Zur Erinnerung an Ernst v. Meyer.

Am 11. April 1916 verschied Ernst v. Meyer. Während eines Menschenalters leitete er das Journal für praktische Chemie, dem er sich jederzeit als einem teuren Vermächtnis seines unvergeßlichen Lehrers Kolbe mit Liebe und Hingebung widmete. Der Erinnerung an E. v. Meyer seien die folgenden Blätter[1]) gewidmet, die den Anfang des ersten Bandes bilden mögen, dessen Titelblatt den Namen des Verstorbenen nicht mehr an der alten Stelle trägt.

E. v. Meyer wurde am 25. August 1847 in Kassel geboren. Sein Vater, Friedrich Siegmund v. Meyer, war kurfürstlich hessischer Beamter; von 1856—1859 war er Minister. Die Reihe seiner Voreltern ist lückenlos bis in die Zeit des dreißigjährigen Krieges festgestellt. Sie alle waren Juristen oder Verwaltungsbeamte in hessischen Diensten; einige von ihnen waren Minister, mehrere Mitglieder der Seitenlinie Pfarrer.

Den Mittelschulunterricht erhielt E. v. Meyer im Gymnasium Fridericianum in Kassel. In seinen Erinnerungen klagt er bitter über den allzu formalen Unterricht, der den Schülern den Genuß der antiken Klassiker arg verkümmerte. „Erst in

[1]) Die Hauptquelle für diesen Nachruf ist eine ausführliche, von E. v. Meyer verfaßte Beschreibung seines Lebens, die er im Herbst 1914 in der kurzen Zeit von fünf Wochen für seine Familie zusammenstellte. Einige durch Anführungszeichen bezeichnete Stellen des Nachrufs sind wörtlich diesen Erinnerungen entnommen. Einzelne Angaben stammen von Herrn Prof. A. Lottermoser (jetzt im Felde), mit dem der Verfasser dieses Nachrufs 1894—1896 mehrere Semester unter E. v. Meyers Leitung organische Chemie studierte, sowie von den Inhabern der Verlagsbuchhandlungen, mit denen der Verstorbene in Verbindung gestanden hatte. Allen diesen Herren sei hier nochmals bestens gedankt.

Prima kam in einige wenige Unterrichtsstunden ein anderer Geist, ein frischer Hauch, weniger im Bereiche der alten Klassiker, als in dem der Geschichte und der Mathematik.“ Für die Naturwissenschaften empfand E. v. Meyer schon in Sekunda großes Interesse teils infolge der Lektüre des Kosmos und der Reiseberichte Humboldts, teils infolge des anregenden Unterrichts des jungen Hilfslehrers Dr. Zuschlag in mathematischer Geographie, Mineralogie und Chemie. Zu diesen Interessen trat in den letzten Schuljahren die Neigung zu geschichtlichen Studien; als Primaner las E. v. Meyer Grotes griechische Geschichte, Macaulays englische, Sybels französische Revolution und Schlossers Geschichte des 18. Jahrhunderts. Als Auszeichnung für die offenbar besonders gut bestandene Abiturientenprüfung (1866) widerfuhr ihm die Ehre, bei der Abschiedsfeier die lateinische Rede zu halten. Sein Vorschlag, über Kopernikus und das kopernikanische System zu sprechen, fand nicht den Beifall der Lehrer, die ihm nahelegten, doch lieber de laudibus Alexandri magni zu sprechen, was er denn auch mehr nolens, als volens tat. E. v. Meyers Vater, der seit 1864 kurhessischer Gesandter in Paris war, war mit dem Wunsche seines Sohnes, Naturwissenschaften zu studieren, sehr einverstanden und schlug für das erste Semester Paris vor. Aus diesem Semester wurde aber nichts Rechtes, denn schon im Mai mußte E. v. Meyer seinem Vater nach Frankfurt a. M. folgen, wohin dieser als kurhessischer Bundestagsgesandter berufen worden war. In Paris nahmen die französische Sprache und Literatur sowie der Musikunterricht den größeren Teil der Zeit und Arbeitskraft in Anspruch. In den ersten Wochen des Frankfurter Aufenthalts wurden neben den französischen sogar auch spanische Sprachstudien fleißig betrieben, denn die Hoffnungen auf südamerikanische Forschungsreisen im Stile Humboldts waren noch immer lebendig. Hierzu kam noch eine sehr anschauliche und anregende Vorlesung von Fr. Kohlrausch über Physik. Dies alles fand Mitte Juni 1866 ein rasches Ende, denn die politischen Umwälzungen dieses Sommers führten den jungen Studenten zwischen Frankfurt, Kassel und Mainz mehrere Male hin und her. Nicht ganz ungefährliche Kurierdienste machten diese mitunter etwas abenteuerlichen

Reisen besonders reizvoll. Infolge dieser Unterbrechungen begann das Universitätsstudium regelrecht erst am Anfang des Novembers 1866 und zwar in Leipzig. Sehr bald erkannte E. v. Meyer, daß „die hochfliegenden Pläne, ein zweiter Alexander v. Humboldt zu werden, unausführbar waren". Zur Chemie zog ihn schon nach sehr kurzer Zeit die machtvolle Persönlichkeit Kolbes hin, die auf den jugendlichen Anfänger besonders unmittelbar deswegen wirkte, weil dieser sofort in persönlichen Verkehr mit seinem großen Lehrer trat; Kolbes Frau war eine Kusine E. v. Meyers. Die erste Periode des Studiums in Leipzig dauerte drei Semester. Während dieser Zeit hörte E. v. Meyer zunächst selbstverständlich die grundlegenden naturwissenschaftlichen Fächer: mit besonderem Eifer natürlich die anorganische Experimentalchemie, ferner Physik „fast ohne mathematischen Einschlag" beim „alten Hankel", Krystallographie, Mineralogie und Petrographie bei dem „alten, prächtigen Carl Friedrich Naumann, dem Bilde eines gediegenen, gewissenhaften Gelehrten alten Schlages". „Der höheren Mathematik," berichtet E. v. Meyer, „konnte ich damals, so sehr ich es auch wünschte, nicht näher kommen, da eine geeignete Einführung in dieselbe nicht geboten wurde; diese Lücke habe ich erst später durch Privatunterricht auszufüllen gesucht". Diese Notiz ist bemerkenswert, da E. v. Meyer später zu den mathematisch-physikalischen Gebieten der Chemie anscheinend nie so recht in nähere Beziehungen trat, obwohl Anlässe dazu sich ihm gelegentlich wohl boten. Allgemeine Zoologie hörte er auch, und zwar bei Carus; hier waren es mehr die musikalischen Beziehungen, als die wissenschaftlichen, die zwischen Lehrer und Schüler ein dauerhaftes Band knüpften. Recht umfangreich ist die Liste der Kollegien aus den anderen Wissenschaften, die E. v. Meyer in den ersten Semestern hörte: Drobisch, Logik („sehr trocken"); Wilhelm Roscher, Nationalökonomie und Finanzwissenschaft („sehr fesselnd"); historische Vorlesungen von Roscher, Biedermann und Wuttke wurden selbstverständlich auch besucht, ferner literatur- und kunstgeschichtliche Vorträge von Biedermann und Overbeck. Die praktischen Übungen in der qualitativen Analyse begannen im zweiten Semester, die quantitativen Analysen im dritten. Die Zahl der Praktikanten

war nicht allzu groß. Kolbe und seine Assistenten Drechsel und Finkelstein widmeten sich mit besonderem Eifer den Anfängern; gedruckte Anleitungen gab es nicht. Mit dem Beginn des Sommers 1868 verließ E. v. Meyer Leipzig für einige Zeit. Auf Kolbes Rat siedelte er nach Heidelberg über, um sich bei Bunsen in der quantitativen Analyse zu vervollkommnen. „Der Meister, im 57. Jahre stehend, lag damals, unterstützt durch Privatassistenten (unter ihnen Victor Meyer), Untersuchungen über Platinmetalle ob, wodurch er sich mehr als durch den Unterricht in Anspruch nehmen ließ. Doch lieh er mir, der ihm zuvor Grüße Kolbes gebracht hatte, oft seine Hilfe, seinen wertvollen Rat. Sein Geschick in den Handgriffen bei Analysen (Flammenreaktionen) und im Glasblasen regte mich zur Nacheiferung an; er blieb unerreichbar" (E. v. M.; l. c.). Außer Bunsens Praktikum besuchte E. v. Meyer Kichhoffs einzigartige Vorlesung über Physik, Helmholtz' Kolleg über Physiologie und die etwas trockenen, aber doch anregenden Vorträge Kopps über Geschichte der Chemie.

Nachdem E. v. Meyer seiner militärischen Dienstpflicht bei dem Feld-Artillerie-Regiment in Kassel genügt hatte, kehrte er im Herbste 1869 zur Fortsetzung seiner Studien nach Leipzig in das inzwischen nach Kolbes Plänen erbaute Laboratorium zurück. Seine Hauptaufgabe bestand nun im organisch-chemischen Praktikum; auch ein Kolleg über organische Chemie hörte er noch einmal, diesmal aber nicht bei Kolbe, sondern bei dem jungen Dozenten Carl Graebe, der ganz auf dem von Kolbe so heftig bekämpften Standpunkte Kekulés stand. Dieser Unterricht in zwei Schulen war in vieler Hinsicht gewiß sehr lehrreich; der Hörer scheint aber manchmal den Kopf darüber geschüttelt zu haben, daß die zwei miteinander so sehr verfeindeten Führer fast nur das im Auge hatten, was sie trennte, aber nicht die vielen Punkte, in denen sie im wesentlichen übereinstimmten. Auf Kolbes Rat vertiefte sich E. v. Meyer damals mit Eifer in Berzelius', Bunsens und Liebigs klassische Arbeiten. „Schon damals wurde Justus Liebig der Held, dem meine Liebe und Bewunderung gehörten" (E. v. M.; l. c.). Durch den deutsch-französischen Krieg wurde er für ein volles Jahr aus seinen Studien

gerissen. Er nahm an der ganzen, an Entbehrungen und Strapazen so reichen Belagerung von Metz teil und kam bei der Schlacht von Noisseville und einigen anderen Ausfällen der Belagerten mehrere Male ins Feuer. Nachdem er im Winter die Belagerung der kleinen Festung Longwy mitgemacht hatte, führten ihn einige kleinere Streifzüge über Verdun bis fast nach Langres, von wo er Mitte März 1871 mit seiner Batterie in die Heimat zurückkehrte. Während des Feldzuges war er zum Offizier befördert worden; das Eiserne Kreuz erhielt er bald nach seiner Rückkehr in die Heimat. Im Sommer 1871 nahm er das Studium in Leipzig wieder auf. Von den Vorlesungen fesselten ihn die mit einem Kolloquium verbundenen physikalisch-chemischen von G. Wiedemann und Friedr. Zöllners astronomische Vorträge. Im Laboratorium betrieb er unter der Anleitung von Kolbe und Glutz Gasanalyse nach den Bunsenschen Methoden. Aus diesem Gebiete wählte er sich das Thema für seine Doktorarbeit und später das für seine Habilitationsschrift. Nach der Promotion im Februar 1872 wurde er Assistent im Kolbeschen Institut, wo ein Teil der Anfänger, Pharmazeuten und Mediziner seiner Obhut anvertraut wurden. Aus dieser Zeit datiert die Freundschaft mit A. Weddige, der schon länger Assistent war. Jetzt begann für E. v. Meyer eine Zeit anstrengender und vielseitiger Tätigkeit. Neben dem Laboratoriumsunterricht und den eigenen experimentellen Arbeiten widmete er sich literarischer Tätigkeit, über die weiter unten (S. 16) ausführlicher berichtet wird. Hierzu kamen nach der Habilitation (1874) noch die Vorbereitungen zu den Vorlesungen über chemische Theorien, etwa in dem Sinne und Umfange, wie sie in dem bekannten Buche von Lothar Meyer behandelt waren, ferner über Gasanalyse, die chemische Großindustrie und anderes mehr. Im Jahre seiner Ernennung zum Extraordinarius (1878) ließ E. v. Meyer mit A. Weddige den letzten bis dahin noch fehlenden Abschnitt des Kolbeschen Lehrbuches der organischen Chemie erscheinen; im folgenden Jahre wurde er von Kolbe zur Schriftleitung des Journals für praktische Chemie herangezogen (vgl. S. 34). Um jene Zeit erhielt er auch einen anderen Arbeitssaal zugewiesen, in dem fortgeschrittene Chemiker arbeiteten. Da Kolbe aus Gesundheitsrücksichten sich manch-

mal nicht mehr so, wie früher, seinen Doktoranden widmen konnte, kam E. v. Meyer häufig mit diesen in nahe Beziehungen; so entstand seine Freundschaft mit Th. Curtius und E. Beckmann.

Es wurde bereits erwähnt, daß E. v. Meyer vom Beginn seines ersten Leipziger Semesters an im Hause Kolbe verkehrte. Im Laufe der Jahre wurde dieser Verkehr immer freundschaftlicher und herzlicher. Ganz abgesehen von Geselligkeit und Musik wirkte mit allmählich zunehmender Anziehungskraft auf E. v. Meyer Johanna Kolbe, die Tochter seines Lehrers; 1875 wurde Verlobung gefeiert und im folgenden Jahre die Hochzeit. Der sehr glücklichen Ehe entsprossen zwei Töchter und drei Söhne, von denen einer im zartesten Kindesalter starb.

Kolbe, der infolge Krankheit die Leitung des Instituts schon einige Male für kurze Zeit seinem Schwiegersohn hatte übertragen müssen, starb plötzlich im November 1884. Auch für die Zeit des Interregnums, das bis zum Beginn des Wintersemesters 1885 dauerte, wurde E. v. Meyer mit der Institutsleitung betraut. Nachdem Johannes Wislicenus das Institut übernommen hatte, blieb E. v. Meyer noch drei Semester dort; aber so recht heimisch fühlte er sich nicht mehr in seiner alten Arbeitsstätte. Daher eröffnete er im Frühjahr 1887 mit seinem Freunde A. Weddige ein kleines Privatlaboratorium in einer Werkstatt in der Königstraße. Es bot zwar nur Platz für die beiden Direktoren und sieben Schüler; aber das war, wenigstens für die Schüler, ein großer Vorzug. Mancher Student, der im Begriff stand, den Anschluß zu verlieren, lernte hier wieder arbeiten, so daß das kleine Privatlaboratorium im Scherz manchmal die Besserungsanstalt genannt wurde. Natürlich mußten auch Ferienkurse abgehalten werden, wie das in solchen Instituten meist nötig ist; es gab also Arbeit in Hülle und Fülle. Der Erfolg blieb nicht aus; die Werkstatt wurde zu klein, so daß schon im Sommer 1889 ein größeres Lokal mit anfangs 21, später sogar 29 Arbeitsplätzen in der Albertstraße beschafft werden mußte. Die Jahre 1886—1889 bilden den Höhepunkt der wissenschaftlichen Tätigkeit E. v. Meyers. Damals entstanden seine wichtigsten Arbeiten aus dem Gebiete der Kyanalkine und Di-

nitrile, sowie seine beste literarische Leistung, die „Geschichte der Chemie".

Im Herbste 1893 trat R. Schmitt, Professor der Chemie an der technischen Hochschule in Dresden, aus Gesundheitsrücksichten vom Lehramte zurück; an seine Stelle wurde E. v. Meyer berufen, der dem ehrenvollen Rufe mit Freuden folgte. Das Leipziger Privatlaboratorium führte Weddige noch bis Ostern 1894 weiter, ließ es aber dann eingehen, da ihm die Arbeitslast der Leitung zu groß wurde.

In Dresden fühlte sich E. v. Meyer sofort sehr wohl. Mit Schmitt war er schon lange bekannt. Beide verband die Verehrung ihres Lehrers Kolbe. Mit Hempel hatte E. v. Meyer 1880 zwar einen wissenschaftlichen Strauß ausgefochten; die Erinnerung hieran war aber schon seit 1891 durch offene Aussprache gelegentlich eines zufälligen Zusammentreffens ausgelöscht. In Dresden wurde zunächst eine wichtige Neueinteilung des Lehrstoffs durchgeführt. Bisher hatte Schmitt die Vorlesungen über anorganische und organische Experimentalchemie gehalten und das organisch-chemische Laboratorium geleitet; Hempel hatte die chemische Technologie und das anorganisch-analytische Laboratorium. Von nun an las Hempel die allgemeine und technische anorganische Chemie, während E. v. Meyer das Kolleg über organische Experimentalchemie und ein zweites über einige Teile der organisch-chemischen Technologie übernahm (Zuckerfabrikation, Gärungsgewerbe, Seifen- und Kerzenbereitung, Explosivstoffe). Die Textil- und Farbenchemie waren Möhlaus Gebiet. Außer den eben erwähnten regelmäßigen Vorlesungen hielt E. v. Meyer gelegentlich solche über die Geschichte der Chemie, über die Geschichte der chemischen Industrien und über organisch-chemische Synthesen; ferner veranstaltete er ziemlich regelmäßig zusammen mit anderen Kollegen Kolloquien, in denen sich an Vorträge älterer Studenten über selbstgewählte Gegenstände eine allgemeine Besprechung knüpfte. Dem Laboratoriumsunterricht widmete E. v. Meyer sich mit besonderem Eifer. Mit seinem Schüler R. v. Walther, der ihm als Assistent von Leipzig nach Dresden gefolgt war, konnte er diesen Teil seiner Tätigkeit zunächst bequem bewältigen; denn damals arbeiteten nur etwa 30 Praktikanten im organisch-chemischen

Institute. Später aber, als der Besuch der Hochschule immer größer wurde, mußte die Zahl der Arbeitsplätze stark vermehrt werden, zum Schluß bis auf 72, für einen Professor und zwei Assistenten etwas viel.

Durch das Vertrauen seiner Kollegen wurde E. v. Meyer dreimal Rektor der technischen Hochschule (1898—1900 und 1912—13). Die Erörterung der Frage der Reform der Abschlußprüfung der Chemiker an den technischen Hochschulen verfolgte er mit großem Interesse[1]) und förderte sie mit allen Kräften. An einer Vereinheitlichung der Diplomprüfungsbestimmungen der deutschen technischen Hochschulen (1897/98) hatte er wesentlichen Anteil. Das Ziel aller dieser Bestrebungen wurde erreicht, als zunächst die preußischen, und bald darauf auch die übrigen deutschen technischen Hochschulen das Recht zur Verleihung des Doktor-Ingenieur-Titels und hierdurch die lange vergeblich angestrebte Gleichstellung mit den Universitäten erhielten. Gelegentlich der Vorberatung dieser Angelegenheit erwarb sich E. v. Meyer, der damals Rektor der technischen Hochschule war, besondere Verdienste.

Aus dem letzten Jahrzehnt ist nur noch wenig zu berichten. Im Herbste des Jahres 1907 veranstalteten die Kollegen und Schüler E. v. Meyers anläßlich seines sechzigsten Geburtstages eine große Feier, die deutlich zeigte, welch' große Verehrung und Wertschätzung ihm von allen Seiten entgegengebracht wurde. Die Leitung der Vorbereitungen zur Dresdener Naturforscherversammlung (1907) lag in seinen Händen; auch an den Vorbereitungen zur Dresdener Hygiene-Ausstellung (1911) war er beteiligt. Der viel erörterte, aber gescheiterte Plan, in Dresden eine Universität zu errichten, stellte die Dresdener Professoren, insbesondere die der Mathematik, der Naturwissenschaften und der nächst benachbarten Fächer vor schwierige Fragen. E. v. Meyer war der Ansicht, daß, ganz abgesehen von den vielen finanziellen und technischen Schwierigkeiten, die dem Universitätsprojekt entgegenstanden, die bisherige Stellung der technischen Hochschule einer gedeihlichen

[1]) Vgl. E. v. Meyers offenen Brief in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1897, S. 541.

Entwicklung günstiger sei, als die Wirksamkeit mit oder neben der geplanten Universität.

Es ist klar, daß einem Manne von den Eigenschaften und der Stellung E. v. Meyers im Laufe der Jahre eine stattliche Zahl von Ehren und Würden zuteil wurde. Hier sei nur erwähnt, daß er zum Mitglied der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften in Leipzig, später auch zum Mitglied der Königlich Schwedischen Akademie in Stockholm und der Königlichen Akademie zu Turin ernannt wurde, Auszeichnungen, die ihm für seine Verdienste um die Erforschung der Geschichte der Chemie verliehen worden waren.

Die Ende Juli 1914 plötzlich einsetzende politische Spannung und die ungeheuere Erschütterung, die Anfang August durch die ganze Welt ging, als es Kriegserklärungen von allen Seiten nur so hagelte, packten den Veteranen von 1870 natürlich gewaltig. Einer seiner Schwiegersöhne und eine große Zahl seiner Vettern und Neffen zogen in den Krieg; viele derselben starben schon in den ersten Wochen den Tod fürs Vaterland. In dieser Zeit größter Erregung und Nervenanspannung suchte er Ablenkung von der inneren Unruhe im Rückblick auf die Vergangenheit. Von Anfang September bis Mitte Oktober 1914 schrieb er für seine Angehörigen seine Lebenserinnerungen nieder.

Schon seit einer längeren Reihe von Jahren besuchte E. v. Meyer regelmäßig Karlsbad. Irgend ein Leiden zwang ihn offenbar nicht hierzu, denn er erfreute sich, wie er in seinen Erinnerungen ausdrücklich hervorhebt, immer bester Gesundheit, mit Ausnahme eines halben Jahres seiner Jugendzeit, als er schnell hintereinander an Typhus und Scharlach erkrankte. Im Winter 1915—1916 zeigte sich bei ihm ein schweres Leberleiden, dem er am 11. April 1916 in seinem 69. Lebensjahre erlag.

E. v. Meyer war ein Mann von seltener Herzensgüte. Der Grundzug seines Wesens war natürliche Liebenswürdigkeit und Schlichtheit. Selbst den unerfahrensten und ungeschicktesten Praktikanten behandelte er mit der Herzlichkeit eines älteren Freundes, dem es ein Vergnügen ist, die Arbeit des jüngeren zu fördern. Befangenheit oder ein verzagtes Gefühl kam beim Schüler gar nicht auf, das der Beschämung unter Umständen

nicht einmal dort, wo es sehr am Platze gewesen wäre. Bei dieser freundlichen und aufmunternden Behandlung gerade der minder schnell vorankommenden Praktikanten leitete ihn vielleicht die Erinnerung an einige Wochen der Entmutigung während seines Heidelberger Semesters, als seine Laboratoriumsarbeit nicht nach Wunsch voranging. Bezeichnend für E. v. Meyers Auffassung seiner Stellung insbesondere zu seinen jüngeren Kollegen ist eine Bemerkung in seinen Erinnerungen über die in Dresden herrschenden kollegialen Beziehungen; er hebt es als einen besonderen Vorzug hervor, daß hier nichts von jener Kluft zu bemerken war, die an mancher Universität die dekanabelen Professoren von den nicht dekanabelen so scharf scheidet; „auch die Assistenten wurden als die jüngsten Kollegen betrachtet". Beneidenswert war E. v. Meyers geistige Elastizität; Abspannung, Semestermüdigkeit oder Neurasthenia chemicorum scheinen ihm vollkommen unbekannt gewesen zu sein. Mit stets gleichbleibender Spannkraft und Lebhaftigkeit widmete er sich seinen zahlreichen Verpflichtungen; nichts konnte ihm seine stets heitere Stimmung verderben. Seine Vorlesung, besonders die über organische Experimentalchemie, zeichnete sich durch sorgfältige Auswahl des Wichtigsten aus; das niederdrückende Gefühl der Überfülle des Stoffs konnte beim Hörer kaum aufkommen. Auch im Kolleg zeigte sich gelegentlich die konservative Gesinnung, von der E. v. Meyer in wissenschaftlichen Fragen beseelt war. Er erzählt, daß sie in ihm durch das Studium der Geschichte der chemischen Theorien entstanden sei und in Kolbes und Bunsens Geistesrichtung eine kräftige Stütze gefunden habe. Von der Konfigurationsformel der Glucose zum Beispiel sagte er (zwischen 1894 und 1896), daß man sie wohl nicht als ein Bild der Lage der Atome betrachten dürfe, sondern nur als ein Symbol, eine Unterscheidung, die dem Hörer eine harte Nuß zu knacken gab. Obwohl E. v. Meyer während seiner Studienzeit durch die Graebeschen Vorträge die Strukturchemie ganz genau kennen gelernt hatte, scheint er doch, soweit seine Veröffentlichungen einen Schluß gestatten, gegen den Gebrauch der Strukturformeln in den ersten Jahren seiner Beschäftigung mit der organischen Chemie eine gewisse Abneigung empfunden zu haben, die erst später allmählich verschwand.

Die Schilderung der Persönlichkeit E. v. Meyers wäre sehr unvollständig, wenn sie nur seine wissenschaftliche und akademische Wirksamkeit umfaßte. Nichts wäre unzutreffender, als die Vorstellung, er sei durch die Chemie und seine Professur so vollkommen in Anspruch genommen worden, daß keine Zeit und keine Kraft für andere Interessen übrig geblieben wäre. Einseitigkeit war seiner Natur durchaus fremd. Schon das Verzeichnis der von ihm besuchten Kollegien beweist das. Eine große Rolle spielte in seinem Leben die Musik. In der Jugend hatte er in Kassel und Paris und auch noch in Leipzig im ersten Semester sehr guten Violinunterricht genossen. Überall, wo es nur möglich war, zum Beispiel auch während des militärischen Dienstjahres, ja sogar mitten im Kriege in Metz (November und Dezember 1870) pflegte er mit gleichgesinnten Freunden die Musik. In Leipzig musizierte er im Hause Kolbe, im Quartett des Zoologen Carus und in einigen anderen Familien. Auch nach seiner Berufung nach Dresden fand er schnell Gelegenheit zu musikalischer Betätigung mit einigen der neuen Kollegen. Schon im Dezember 1893 begannen die Quartettabende, die ihn regelmäßig mit den Ingenieuren Engels und Ernst Lewicki und dem Architekten Böhm zusammenführten. Gelegentlich wurden einige der Söhne oder musikalische Mitglieder anderer Kollegenfamilien mit hinzugezogen. Regelmäßiges, wenn auch nur zuhörendes Mitglied der Quartettabende war Wallot, der Erbauer des Reichstagsgebäudes. Kurz vor Ausbruch des Krieges wurde der 175. dieser Quartettabende gefeiert. Lange Jahre hindurch war E. v. Meyer erster Vorsitzender des Mozartvereins in Dresden und Violinist im Orchester dieses Vereins.

Hand in Hand mit E. v. Meyers musikalischen Neigungen ging seine Freude an der Geselligkeit. Was er in dieser Hinsicht in den ersten Semestern in Leipzig leistete, grenzt ans Unwahrscheinliche. Nach seiner Promotion fand er Verkehr in einem sehr anregenden Kreise von Universitätsdozenten, Ärzten, Juristen, Buchhändlern und Kaufleuten, der ein wirksames Gegengewicht gegen die nur allzuoft zur Einseitigkeit verführende Berufstätigkeit des Chemikers bildete. Mit der Begründung der Familie wurde die Geselligkeit natürlich nicht begraben. Im Gegenteil; sie gewann noch an Vielseitigkeit,

und auch die Kinder kamen nicht zu kurz dabei. Gab es doch im Meyerschen Hause Kinderfeste mit bis zu 70 jugendlichen Teilnehmern im Alter von 4—18 Jahren.

Zur Vervollständigung des Charakterbildes E. v. Meyers sei noch auf seinen frommen, kirchlichen Sinn hingewiesen, den man bei ihm mit Hinblick auf seine heitere Lebensauffassung und seine Geistesrichtung bei nur oberflächlicher Bekanntschaft vielleicht nicht vermutet hätte. Erzogen im lutherischen Bekenntnis wurde E. v. Meyer zum ersten Male in der Konfirmationszeit von Gewissensskrupeln hauptsächlich hinsichtlich der lutherischen Abendmahlslehre bedrängt. Zum Kummer seines Vaters erklärte er sich außerstande, sich mit dieser Lehre abzufinden, ja er bereitete ihm später sogar den großen Schmerz, aus dem soeben erwähnten Grunde zur reformierten Kirche überzutreten. In seinen Lebenserinnerungen schließt E. v. Meyer die Bekenntnisse über seine Stellung zur Grenze zwischen Wissenschaft und Religion mit dem Goetheschen Spruch: Das schönste Glück des denkenden Menschen ist, das Erforschliche erforscht zu haben und das Unerforschliche ruhig zu verehren.

E. v. Meyers wissenschaftliche Tätigkeit.

Bevor über die bemerkenswertesten Experimentaluntersuchungen E. v. Meyers und über seine Tätigkeit als Schriftleiter des „Journals für praktische Chemie“ in einigen besonderen Abschnitten (s. S. 18 ff.) eingehend Bericht erstattet wird, möge hier zunächst ein kurzer Überblick über seine wissenschaftliche Lebensarbeit Platz finden.

Im Laboratorium beschäftigte sich E. v. Meyer in der ersten Zeit (1871—1878) hauptsächlich mit Untersuchungen anorganisch-chemischen Inhalts, später fast ausschließlich mit organisch-chemischen. Literarischen Arbeiten widmete er sich vom Anfang der siebziger Jahre an mit Unterbrechungen fast bis an sein Lebensende. Seine Tätigkeit als Redakteur des Journals für praktische Chemie begann 1879.

Die soeben erwähnten anorganisch-chemischen Arbeiten behandeln hauptsächlich gasanalytische Aufgaben oder solche Fragen, die mit gasanalytischen Arbeiten zusammenhängen.

E. v. Meyer interessierte sich gegen Ende seiner Studienzeit besonders für die Chemie der Gase; Bunsens gasanalytische Methoden mag er wohl schon während des Heidelberger Semesters oberflächlich kennen gelernt haben, wirklich vertraut wurde er mit ihnen erst 1871—1872 in Leipzig unter Leitung Kolbes und des Assistenten Glutz. So entstand seine Dissertation (1872) über die in Steinkohlen eingeschlossenen Gase, der er noch mehrere ähnliche Untersuchungen folgen ließ. Seine Habilitationsschrift (1874) behandelt die unvollständige Verbrennung von Mischungen brennbarer Gase, ein Thema, zu welchem E. v. Meyer bald darauf nochmals zurückkehrte.[1]) Er zog aus seinen Versuchsergebnissen den Schluß, daß diese Verbrennungsvorgänge z. B. bei Verwendung von Mischungen, bestehend aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, einem von Bunsen aufgestellten Gesetze folgen, wonach das Verhältnis der Volumina der Verbrennungsprodukte (Wasser und Kohlendioxyd) immer durch kleine ganze Zahlen ausgedrückt werden kann. Indessen wies Horstmann[2]) sehr bald nach, daß weder die Bunsenschen noch die E. v. Meyerschen Versuchsreihen zum Beweis des Bunsenschen Gesetzes ausreichen, daß vielmehr das Verhältnis der Volumina des Wasserdampfes und der Kohlensäure bei stetig zunehmendem Wasserstoffgehalt des ursprünglichen Gemisches der brennbaren Gase sich vollkommen stetig und nicht sprungweise ändert. E. v. Meyer erkannte die Berechtigung der Horstmannschen Kritik unumwunden an; es war ihm vielleicht ein kleiner Trost, daß in dieser Frage vor ihm ein Größerer, der unbestrittene Meister auf diesem Gebiete, sich auch geirrt hatte. In einer anderen Arbeit aus diesem Gebiet[3]) erbrachte E. v. Meyer den Nachweis, daß der chemisch gebundene Sauerstoff des Platinoxyduls, Platinoxyds und Platinoxydhydrats mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff ganz anders reagiert, als der durch metallisches Platin aktivierte gasförmige Sauerstoff, eine Beobachtung, aus der der Autor den Schluß zog, daß die Hypothese de la Rives unzulässig ist, nach welcher gasförmiger

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 10, 273 (1874); 13, 121 (1876); 18, 290 (1878).

[2]) Horstmann, Ann. Chem. 190, 228 (1878).

[3]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 14, 124 (1876).

Sauerstoff erst durch vorhergehende chemische Verbindung mit dem Platin (durch Oxydation desselben) wirksam wird.

Ein wichtiges Thema der anorganischen Chemie nahm E. v. Meyer erst verhältnismäßig spät in Angriff: die Versuche über das kolloidale Silber.[1]) Der Chirurg Credé hatte E. v. Meyer gefragt, ob man nicht das metallische Silber zur Ausnutzung seiner antiseptischen Wirkung irgendwie in Wasser löslich machen könne. Darauf regte E. v. Meyer die Darstellung des kolloidalen Silbers auf Grund der Carey Leaschen Arbeiten in der chemischen Fabrik von v. Heyden in Radebeul an. Das „Kollargol" fand bald mannigfaltige Anwendung in der Heilkunde; die Untersuchungen dieser Substanz wurden für A. Lottermoser der Ausgangspunkt seiner ausgedehnten kolloid-chemischen Arbeiten.

Einen sehr nachhaltigen und weitreichenden Einfluß übte Kolbe auf E. v. Meyers organisch-chemische Arbeiten aus; 1875 führten sie gemeinschaftlich größere Versuchsreihen über die antiseptische Wirkung der Salicylsäure[2]) aus. Auch zu seinen zahlreichen Arbeiten über die Polymerisationsprodukte der Nitrile (Kyanalkine und Dinitrile) wurde E. v. Meyer entweder von Kolbe direkt veranlaßt, oder indirekt durch das Studium der damals mehrere Jahrzehnte zurückliegenden Arbeiten, die Kolbe zusammen mit Frankland über die Nitrile veröffentlicht hatte. Von allen experimentellen Arbeiten, die E. v. Meyer in Angriff nahm, sind die über die Kyanalkine und die Dinitrile die wichtigsten und erfolgreichsten. Bis an sein Lebensende arbeitete er mit vielen Schülern ununterbrochen am Ausbau dieser Gebiete. Die bemerkenswertesten Ergebnisse dieser Arbeiten werden unten im Zusammenhange besprochen.

Das dritte Arbeitsgebiet, das E. v. Meyer aus Kolbes Händen übernahm, war das der Isatosäure. Als Kolbe starb, hatte er die ersten Teile einer erst kurz vorher in Angriff genommenen Untersuchung, die wohl als Vorarbeit zur Erforschung des Indigos gedacht war, zum Abschlusse gebracht.

---

[1]) A. Lottermoser u. E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 56, 241 (1897); 57, 540 (1898).

[2]) Dies. Journ. [2] 12, 133 u. 178 (1875).

Kolbe hinterließ ausführliche Notizen über seine Beobachtungen, sowie eine kurze Einleitung für die im Journal zu veröffentlichende Abhandlung; außerdem hatte er seine Auffassung der Hauptergebnisse seinem Schwiegersohn im Gespräch mitgeteilt. Auf Grund dieses Materials veröffentlichte E. v. Meyer Kolbes Versuchsergebnisse und führte diese Untersuchungen mit mehreren Schülern noch einige Zeit weiter fort. Auch hier glückte ihm eine bemerkenswerte Entdeckung, über die auf S. 31 genaueres mitgeteilt wird.

Die Untersuchungen über das Verhalten der Alkyl- und der Arylcyanide, die E. v. Meyer mit den Arbeiten über die Dinitrile und die Kyanalkine begonnen hatte, wurden teils von ihm, teils von seinen Schülern nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. Die merkwürdige Einwirkung von Natrium auf Benzonitril in Benzollösung untersuchte A. Lottermoser.[1]) Einige andere Arbeiten[2]) beschäftigen sich mit den Reaktionen, die sich zwischen Nitrilen, Natrium und Aminen oder Hydrazinen abspielen. Verschiedene Ringsynthesen heterocyclischer Verbindungen wurden hierbei aufgefunden. Ein anderer Teil dieser Untersuchungen betrifft Kondensationen von Benzylcyanid oder Cyanessigester oder anderen, ähnlichen Substanzen mit Aldehyden, Ketonen oder Säureestern.[3]) Wieder eine andere Gruppe von Arbeiten[4]) berichtet über den auch von anderen Experimentatoren[5]) mehrfach bearbeiteten Benzolazocyanessig-

[1]) A. Lottermoser, dies. Journ. [2] 53, 143 (1896); 54, 113 (1896).

[2]) R. v. Walther, dies. Journ. [2] 50, 91 (1894); 67, 445 (1903); R. Engelhardt, ebenda 54, 143 (1896); R. v. Walther u. E. Krumbiegel, ebenda 67, 481 (1903).

[3]) J. T. Carrick, dies. Journ. [2] 42, 159 (1890); 45, 500 (1892); H. Fleischhauer, ebenda 44, 571 (1891); 47, 375 (1893); C. Bechert, ebenda 50, 1 (1894); Fr. Riedel, ebenda 54, 533 (1896); R. Walther u. P. G. Schickler, ebenda 55, 305 (1897); R. v. Walther u. A. Wetzlich, ebenda 61, 169 (1900); R. v. Walther u. L. Hirschberg, ebenda 67, 377 (1903); R. v. Walther, ebenda 83, 171 (1911).

[4]) F. Krückeberg, dies. Journ. [2] 46, 579 (1892); 47, 591 (1893); 49, 321 (1894); P. W. Uhlmann, ebenda 51, 217 (1895); P. Marquardt, ebenda 52, 160 (1895); H. Weissbach, ebenda 57, 206 (1898); 67, 395 (1903); W. Lax, ebenda 63, 1 (1901).

[5]) Literaturzusammenstellung s. bei C. Bülow u. P. Neber, Ber. 49, 2179 (1916).

ester und seine Isomeren. Auch W. Königs Arbeit[1]) über die Einwirkung von Nitrilen auf Carbonsäuren ist hier zu nennen.

Weiterhin finden sich unter E. v. Meyers organisch-chemischen Arbeiten und unter denen seiner Schüler ziemlich viele aus ganz anderen Gebieten, die mit den Nitrilen gar nichts zu tun haben. Der Zweck vieler dieser Untersuchungen kann nicht mehr genau festgestellt werden; manche Arbeit mag durch den Wunsch veranlaßt worden sein, einem Doktoranden, der sich an einer allzu harten Nuß die Zähne ergebnislos ausgebissen hatte, in angemessener Frist zu einer ausreichenden Zahl „neuer Körper" zu verhelfen. Einige andere Arbeiten, z. B. die über die p-Toluol-sulfonsäure und -sulfinsäure, über Salol, Veratrol und Dicyandiamid entstanden vielleicht, weil diese Stoffe für die Technik Bedeutung haben und von den chemischen Fabriken billig und in guter Beschaffenheit geliefert werden. Hiermit verband sich vielleicht bei E. v. Meyer der Wunsch, bei Gelegenheit der Arbeiten seiner Schüler diese Substanzen näher kennen zu lernen. Auf diese Veröffentlichungen näher einzugehen, würde hier zu weit führen. Nur auf eine Arbeit E. v. Meyers sei noch kurz hingewiesen[2]): nämlich auf die über die Einwirkung von Jod auf Phenylhydrazin und die titrimetrische Bestimmung des letzteren.

Neben seinen experimentellen Arbeiten und seinen vielen anderen Pflichten fand E. v. Meyer vom Beginn seiner akademischen Laufbahn an immer noch Zeit zu einer recht umfangreichen literarischen Tätigkeit. Im Jahre seiner Habilitation (1874) ließ er eine Schrift über „die Explosivkörper und die Feuerwerkerei" als Beitrag zu Bolleys Handbuch der chemischen Technologie[3]) erscheinen. Dann begann er die Vervollständigung des Kolbeschen Lehrbuchs der organischen Chemie, das vom Jahre 1854 an in einzelnen Abteilungen erschienen war. Die 1874 noch fehlende erste Abteilung des dritten Bandes übernahmen E. v. Meyer und A. Weddige; sie erschien 1878.[3]) Unmittelbar nach dieser Fertigstellung

[1]) W. König, dies. Journ. [2] 69, 1 (1904).
[2]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 36, 115 (1887).
[3]) Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

des letzten Bandes dieses Werkes begann E. v. Meyer die ersten, schon veralteten Bände neu zu bearbeiten. Dies war eine sehr schwierige Aufgabe, denn die organische Chemie hatte sich seit dem Erscheinen der ersten Auflage außerordentlich entwickelt, und Kolbe war zunächst durchaus nicht geneigt, wesentliche Teile dieser Entwicklung als Fortschritte anzuerkennen. Daher war es in manchen Fällen recht schwer, seine Zustimmung zu den vielen notwendigen Änderungen zu erlangen. Der erste Band der E. v. Meyerschen Neubearbeitung erschien 1880, der zweite Band 1884.[1]) Einige kurze Veröffentlichungen im Journal für praktische Chemie[2]) beziehen sich auf diese Arbeiten am Lehrbuch. Nachdem E. v. Meyer in den folgenden Semestern mehrere Beiträge für die Stohmannsche Bearbeitung von Muspratts Handbuch der technischen Chemie[1]) verfaßt hatte, begann er im Jahre 1886 seine „Geschichte der Chemie“[3]) zu schreiben, das Buch, das in jeder Hinsicht als seine beste Leistung zu bezeichnen ist. Es war eine sehr glückliche Idee, eine kurze, aber doch möglichst vollständige Geschichte der Chemie bis zur Gegenwart zu schreiben. Daß ein Bedürfnis für dieses Buch vorlag, beweist die Zahl seiner Auflagen und der Übersetzungen in andere Sprachen.[4]) Die Schwierigkeit der Bewältigung des Stoffes nahm von Auflage zu Auflage zu, die einzelnen Teile der Chemie wuchsen von Jahr zu Jahr mit immer zunehmender Geschwindigkeit, und zu den schon seit langer Zeit bearbeiteten Gebieten kamen neue, wie die modernsten Teile der physikalischen Chemie, die Chemie der radioaktiven Stoffe, die schnell ungeahnte Bedeutung erlangten. E. v. Meyer verfolgte aufmerksam die Entwicklung aller dieser Gebiete; das Wachstum des Umfanges des Buches zeigt dies deutlich.[5]) Es ist erstaunlich, in wie hohem Maße er es verstand, von der Ent-

[1]) Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

[2]) Dies. Journ. [2] 29, 139 und 494 (1884).

[3]) Verlag von Veit & Co. in Leipzig.

[4]) Die 1. Auflage erschien 1889, die 2. 1895, die 3. 1905, die 4. 1914; ferner erschien eine von G. Mac Gowan besorgte englische Übersetzung in drei Auflagen, eine russische Übersetzung mit einem Geleitwort von Mendelejeff und eine italienische Übersetzung.

[5]) Die erste Auflage umfaßte 466 Seiten, die vierte 616 Seiten.

wicklung selbst der ihm ferner liegenden Gebiete in knappen Umrissen ein anschauliches Bild zu entwerfen. Andererseits ist die an einigen Stellen des Buches deutlich hervortretende konservative Gesinnung des Autors bemerkenswert. Zu den Arbeiten E. v. Meyers über die Geschichte der Chemie gehört auch die Herausgabe des Abschnittes Chemie des großen Sammelwerks „Kultur der Gegenwart".[1]) Er selbst verfaßte das Vorwort und die zwei einleitenden historischen Abschnitte; für die übrigen Teile gewann er eine Reihe hervorragender Mitarbeiter. Auf seine Tätigkeit als Schriftleiter des „Journals für praktische Chemie" sei hier nur kurz hingewiesen; auf S. 34 finden sich ausführlichere Angaben hierüber.

Dinitrile und Kyanalkine.

Die erste organisch-chemische Aufgabe größeren Stils, die E. v. Meyer ins Auge faßte, war die Aufklärung der Entstehung und der Konstitution der Kyanalkine (1879). Im Laufe dieser recht schwierigen und zeitraubenden Untersuchungen entdeckte er 1888 eine Klasse von Substanzen, die bei der Kyanalkinbildung offenbar eine wichtige Rolle spielen, die sogenannten Dinitrile. Ihre Konstitution klärte E. v. Meyer sehr schnell auf. Erst hierdurch und durch die im folgenden Jahre (1889) durchgeführte Synthese eines wichtigen Kyanalkinderivates mittels einer von Pinner entdeckten Reaktion wurde das Kyanalkinproblem in seinen wichtigsten Teilen gelöst.

Es empfiehlt sich, zur Erleichterung der Übersicht bei der Besprechung dieser Arbeiten von der chronologischen Reihenfolge abzuweichen und vor den Kyanalkinen, die E. v. Meyer zuerst in Angriff nahm, die einfacher gebauten Dinitrile zu besprechen.

Dinitrile.

Die Kyanalkine, oder richtiger: ihre Natriumderivate entstehen, wenn Nitrile vom Typus des Aceto- oder Propionitrils mit Natrium am Rückflußkühler erhitzt werden. Da diese Reaktion sich bei Ausschluß von Verdünnungsmitteln so un-

[1]) Verlag von B. G. Teubner in Leipzig. 1913.

übersichtlich abspielt, daß ihre Deutung große Schwierigkeiten bereitete, führte E. v. Meyer den Versuch bei Gegenwart von wasserfreiem Äther oder Benzol aus.[1]) Es zeigte sich, daß unter diesen Umständen die Hälfte des Natriums in Cyannatrium übergeht unter gleichzeitiger Entwicklung der äquimolekularen Äthanmenge. Kyanäthin, $C_{19}H_{15}N_3$, oder Kyanäthinnatrium entsteht hierbei nicht. Ferner konnte E. v. Meyer nachweisen, daß in einem Zwischenstadium dieser Reaktion ein Atom Natrium in das Molekül des Cyanäthyls substituierend eintritt, und kam unter Berücksichtigung der sogleich zu besprechenden Eigenschaften des wichtigsten Reaktionsproduktes zu folgender Formulierung:

1) $2Na + 2C_2H_5.CN = NaCN + C_2H_6 + CH_3.CHNa.CN$;

2) $\begin{matrix} CH_3.CH_2.CN \\ + CH_3.CHNa.CN \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3.CH_2.C{:}NNa \\ \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3.CH.CN \end{matrix}$.

Die Entstehung des Propionitrilnatriums (vgl. Gleichung 1) ist sehr interessant. Sie wird dadurch bewiesen, daß aus Propionitril, Natrium und Chlorkohlensäureester in ätherischer Lösung α-Cyanpropionsäureester entsteht und aus Acetonitril, Natrium und Jodäthyl (auch in ätherischer Lösung) das Nitril der normalen Buttersäure:

$$CH_3.CHNa.CN + Cl.CO_2C_2H_5 \longrightarrow CH_3.CH\begin{matrix} CN \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

$$C_2H_5J + Na.CH_2.CN \longrightarrow C_2H_5.CH_2.CN.$$

E. v. Meyer nahm daher an, daß das Metallatom im Propio- (bzw. Aceto-)nitrilnatrium am α-Kohlenstoffatom steht. Da man heutzutage die Beweiskraft solcher Reaktionen hinsichtlich der Bestimmung des Ortes des fraglichen Metallatoms viel niedriger einschätzt, als früher, wird man jetzt die Formel mit dem Natriumatom am Stickstoff, $CH_3.CH{:}C{:}NNa$, die z. B. mit dem Hinweis auf die Formel der Ketene gestützt werden kann[2]), wohl mindestens mit demselben Recht in Betracht

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 37, 411 (1888); 38, 336 (1888); 39, 188, 544 (1889); 45, 63 (1892); 52, 81 (1895); R. Holtzwart, dies. Journ. [2] 39, 230 (1889); R. Wache, dies. Journ. [2] 39, 245 (1889).

[2]) Vgl. auch Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl. 1, 1, S. 486 (1907); W. Wislicenus u. Russ, Ber. 43, 2727 (1911).

ziehen dürfen, wie die mit dem Natrium am Kohlenstoff. Ferner muß noch ein Punkt hervorgehoben werden. Die Gleichung 1 faßt sicher mehrere nacheinander verlaufende Reaktionen in eine Zeile zusammen. Über die Einzelheiten dieser Reaktionsfolge kann man leider nur Vermutungen äußern. Das Schema:

$$Na + CH_3.CH_2.CN = CH_3.CH{:}C{:}NNa + H;$$
$$Na + H + CH_3.CH_2.CN = NaCN + CH_3.CH_3,$$

postuliert eine etwas seltsam anmutende, gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Wasserstoff auf Propionitril. Bildet sich vielleicht zunächst Natriumwasserstoff, NaH? Oder tritt etwa im ersten Stadium Natrium an die Cyangruppe, ähnlich wie dies Schlenk[1]) für die Atomgruppe >C:N— nachgewiesen hat?

Die Konstitution des oben bereits erwähnten, aus Propionitril und Natrium entstehenden Hauptproduktes (Gleichung 2) legte E. v. Meyer mittels sehr einfacher Umsetzungen klar. Die in dem Niederschlag neben Cyannatrium enthaltene Natriumverbindung zerfällt mit Wasser in Natriumhydroxyd und eine von E. v. Meyer[2]) als Dipropionitril oder Propiodinitril oder dimolekulares Cyanäthyl bezeichnete Verbindung:

$$C_6H_9N_2Na + H_2O = NaOH + CH_3.CH_2.C{:}NH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3.CH.CN\ .$$

Durch Mineralsäuren wird Propiodinitril bei Zimmertemperatur in das Nitril der Propionylpropionsäure verwandelt, welches mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak Propiodinitril regeneriert:

$$\begin{matrix} CH_3.CH_2.C{:}NH \\ \quad | \\ CH_3.CH.CN \end{matrix} + H_2O \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_3.CH_2.CO \\ \quad | \\ CH_3.CH.CN \end{matrix} + NH_3.$$

Bei 150° zerlegt konzentrierte Salzsäure Propiodinitril, bzw. das zunächst aus ihm entstehende Propionylpropionsäurenitril nach dem Schema der Ketonspaltung der Acetessigsäure in Ammoniak, Kohlendioxyd und Diäthylketon:

$$\begin{matrix} CH_3.CH_2.CO \\ \quad | \\ CH_3.CH.CN \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3.CH_2.CO \\ \quad | \\ CH_3.CH.COOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3.CH_2.CO \\ \quad | \\ CH_3.CH_2 \end{matrix}.$$

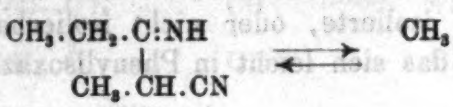
---

[1]) W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael u. A. Thal, Ber. 47, 482 (1914).

[2]) Dies. Journ. [2] 47, 105 (1893).

Die Beziehungen des Aminocrotonsäureesters zum Acetessigester:

sind denen des Propiodinitrils zum Propionylpropionsäurenitril (s. o.) ganz analog. Mit Rücksicht auf mögliche Tautomerie wird man also für Propiodinitril folgende zwei Formeln als gleichberechtigt betrachten dürfen:



Da der Aminocrotonsäureester Dimorphie zeigt, ist es bemerkenswert, daß auch das Acetodinitril oder Aminocrotonsäurenitril, $CH_3.C(NH_2):CH.CN$, in zwei anscheinend monotropen Formen vorkommt, die sich hinsichtlich Schmelzpunkt und Löslichkeit sehr deutlich voneinander unterscheiden, im chemischen Verhalten aber übereinstimmen. Ob hier eine besonders labile Strukturisomerie (Desmotropie) oder Stereoisomerie oder Dimorphie vorliegt, ist noch unbestimmt. Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch zweier verschiedener Nitrile entstehen bei Gegenwart von Äther oder Benzol die sogenannten gemischten Dinitrile, z. B. aus Benzonitril und Acetonitril das Benzoacetodinitril[1]), $C_6H_5.C(NH).CH_2.CN$ oder $C_6H_5.C(NH_2):CH.CN$.

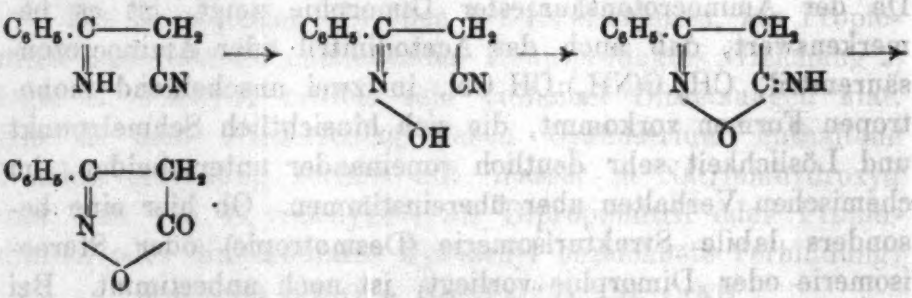
Die Dinitrile sind sehr reaktionsfähig. Trägt man Natrium in geschmolzenes Propiodinitril ein, so bildet sich zunächst jedenfalls Propiodinitrilnatrium, aber in so heftiger Weise, daß Cyanäthyl abdestilliert und Kyanäthin entsteht (s. u.). Propiodinitrilnatrium zerfällt hierbei also, wenigstens zum Teil, in Propionitril und Propionitrilnatrium. Halogenalkyle[2]) wirken auf die Natriumsalze der Dinitrile wie auf Natriumacetessig-

[1]) R. Holtzwart, dies. Journ. [2] 39, 242 (1889).

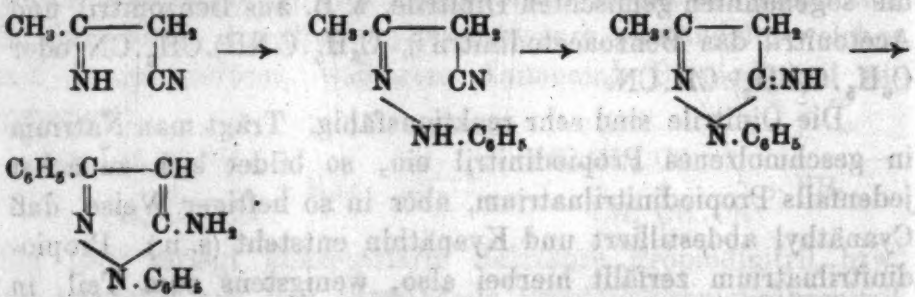
[2]) Hanriot u. Bouveault, Bull. soc. chim. [3] 1, 170, 548 (1889); Compt. rend. 108, 1171 (1889); Bouveault, Compt. rend. 111, 572 (1890); Bull. soc. chim. [3] 4, 635, 642 (1890); vgl. hierzu E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 39, 544 (1889); Ernst Mohr, L. Kraft, E. Marx, G. Warnecke, W. Schenke, L. Schmidt u. F. Meyer, dies. Journ. [2] 90, 189 (1914).

ester ein (oder genauer: wie auf Natriumoxycrotonsäureester): das Alkyl tritt an das α-Kohlenstoffatom:

Auch Acyle treten bei der Umsetzung von Dinitrilen mit Säurechloriden häufig, aber nicht immer, an das α-Kohlenstoffatom.[1]) Bei vielen Reaktionen entstehen aus Dinitrilen heterocyclische Verbindungen. So liefert z. B. Benzoacetodinitril mit Hydroxylamin über das nicht isolierte, oder nicht isolierbare Oxim Phenylisoxazolonimid, das sich leicht in Phenylisoxazolon umwandeln läßt[2]):



Die analog darstellbaren Hydrazone und Phenylhydrazone lagern sich sehr leicht in Pyrazolonimide bzw. Aminopyrazole um:[3])

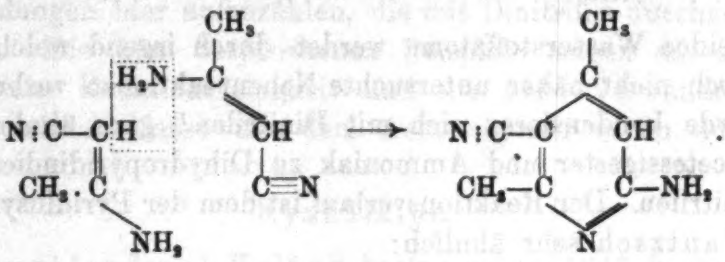


[1]) Vgl. z. B.: P. S. Burns, dies. Journ. [2] 47, 105 (1893).

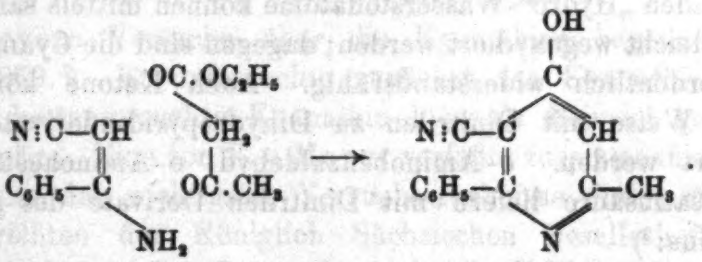
[2]) P. S. Burns, dies. Journ. [2] 47, 120—131 (1893).

[3]) Bouveault, Compt. rend. 111, 572 (1890); P. S. Burns, dies. Journ. [2] 47, 131 (1893); R. v. Walther, ebenda 55, 137 (1897); O. Seidel, ebenda 58, 129 (1898); Ernst Mohr u. Ludwig Schmidt, ebenda 79, 1 (1909); Ernst Mohr, L. Kraft, E. Marx, G. Warnecke, W. Schenke, L. Schmidt u. F. Meyer, ebenda 90, 223, 509 (1914); E. v. Meyer u. R. Friedrich, ebenda 90, 1 (1914); E. v. Meyer u. Elisabeth Spreckels, ebenda 92, 180—189 (1915).

Von den Synthesen sechsgliedriger Heterocyclen möge hier zunächst die Kyanäthinsynthese genannt werden (vgl. S. 27), und dann einige besonders einfache und durchsichtige Pyridinsynthesen. Aus Acetodinitril entsteht unter dem Einfluß ammoniakabspaltender Reagentien (Acetylchlorid, Phosgen, Chlorkohlensäureester) 2,4-Dimethyl-3-cyan-6-aminopyridin:[1])



In bekannter Weise kann die Aminogruppe dieses Pyridinderivates gegen Hydroxyl, Chlor, Methoxyl und Wasserstoff ausgetauscht werden. Der Konstitutionsbeweis stützt sich im wesentlichen auf den von Moir[2]) durchgeführten Abbau des 2,4-Dimethyl-3-cyan-6-oxypyridins in das von Hantzsch dargestellte Pseudolutidostyril. Auch aus Acetessigester und Dinitrilen können Pyridinderivate entstehen:[3])



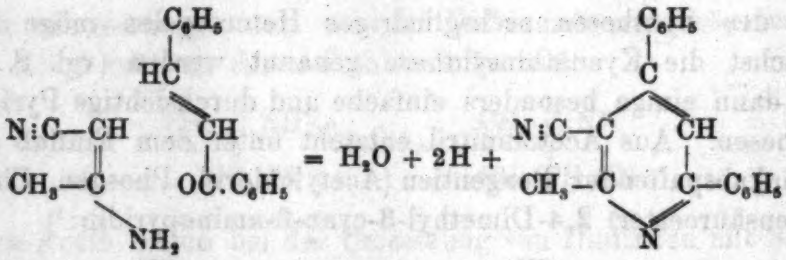
Die Reaktion mit ungesättigten Ketonen[3]) vom Typus des Benzalacetophenons führt nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, zu Dihydropyridinderivaten, sondern direkt zu Pyridinderivaten:

---

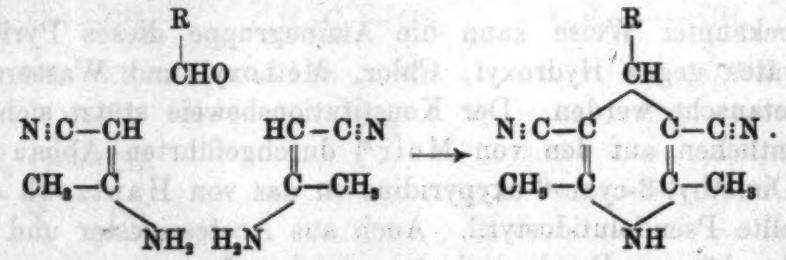
[1]) Holtzwart, dies. Journ. [2] 39, 236 (1889); E. v. Meyer, ebenda 52, 86 (1895); E. v. Meyer, W. Henning u. C. Starke, ebenda 78, 515 (1908); E. v. Meyer, P. Berge u. R. Oehler, ebenda 90, 29 (1914).

[2]) Moir, Journ. Chem. Soc. 81, 100 (1902); Chem. Centr. 1901, I, S. 1053; 1902, I, S. 426; Hantzsch, Ber. 17, 2904 (1884).

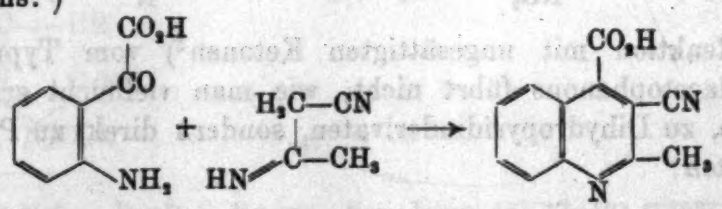
[3]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 70, 560 (1904); E. v. Meyer u. C. Irmscher, ebenda 78, 523 (1908).



Die beiden Wasserstoffatome werden durch irgend welche bisher noch nicht näher untersuchte Nebenreaktionen verbraucht. Aldehyde kondensieren sich mit Dinitrilen[1]) ganz ähnlich wie mit Acetessigester und Ammoniak zu Dihydropyridindicarbonsäurenitrilen. Der Reaktionsverlauf ist dem der Pyridinsynthese von Hantzsch sehr ähnlich:



Die beiden „Hydro"-Wasserstoffatome können mittels salpetriger Säure leicht wegoxydiert werden; dagegen sind die Cyangruppen außerordentlich widerstandsfähig. Auch Ketone können in dieser Weise mit Dinitrilen zu Dihydropyridinderivaten kondensiert werden. o-Aminobenzaldehyd, o-Aminoacetophenon und Isatinsäure liefern mit Dinitrilen Derivate des β-Cyanchinolins:[2])



[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 52, 101 (1895); Ernst Mohr, ebenda 56, 125 (1897); E. v. Meyer u. M. Kleinstück, ebenda 78, 507 (1908); E. v. Meyer, K. Wagner u. Elisabeth Spreckels, ebenda 92, 174 (1915). Vgl. ferner die Dissertationen von W. Schneider, O. Strumpf, F. Flächer, W. Gössling, Heidelberg 1902—1903.

[2]) R. v. Walther, dies. Journ. [2] 67, 504 (1903); E. v. Meyer u. G. Hänsel, ebenda 90, 22 (1914); vgl. hierzu auch W. Pfitzinger, ebenda 56, 283 (1897) und C. Engelhard, ebenda 57, 467 (1898).

Der Konstitutionsbeweis ergibt sich aus dem Abbau zum Chinaldin. Auch bei diesen β-Cyanchinolinderivaten ist die Cyangruppe so widerstandsfähig, daß zur Verseifung stundenlanges Kochen mit sehr konzentrierter Natronlauge oder Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschmelzrohr nötig ist.

Es würde zu weit führen, alle Synthesen heterocyclischer Verbindungen hier aufzuzählen, die mit Dinitrilen durchgeführt wurden. Die hier besprochenen Beispiele zeigen die außerordentliche Reaktionsfähigkeit und die nahe Verwandtschaft dieser Substanzklasse mit dem Acetessigester schon deutlich genug.

Kyanalkine.

Frankland und Kolbe[1]) hatten schon 1847 beobachtet, daß Cyanäthyl sich unter dem Einfluß von Natrium oder Kalium zu einer Base, dem sogenannten Kyanäthin, polymerisiert:

$$3\,C_2H_5.CN \longrightarrow C_6H_{15}N_3.$$

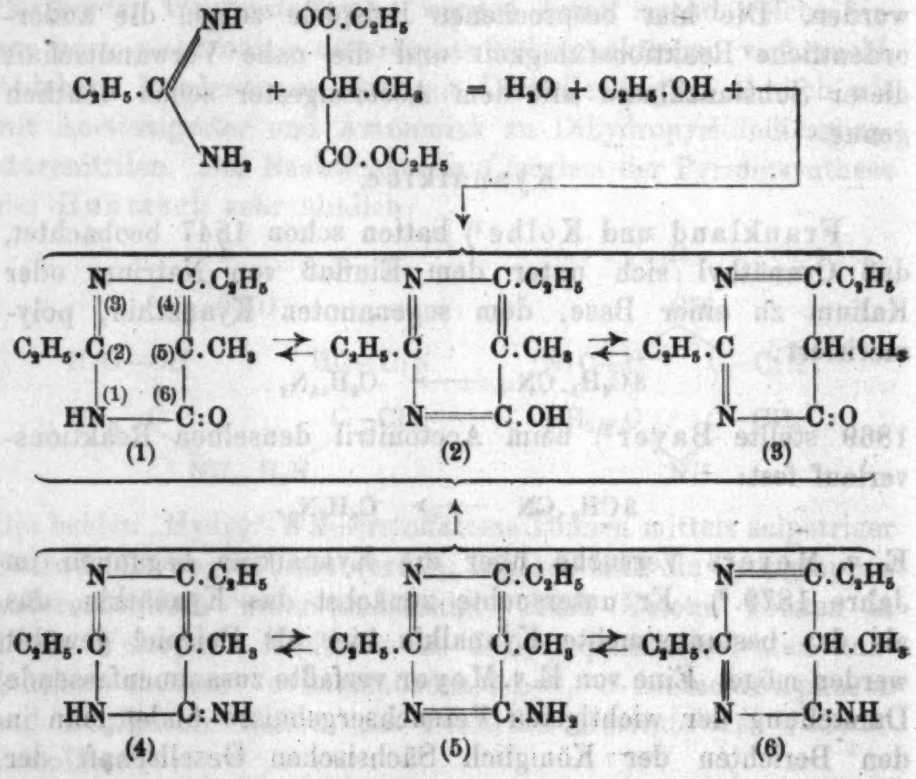
1869 stellte Bayer[2]) beim Acetonitril denselben Reaktionsverlauf fest:

$$3\,CH_3.CN \longrightarrow C_6H_9N_3.$$

E. v. Meyers Versuche über die Kyanalkine begannen im Jahre 1879.[3]) Er untersuchte zunächst das Kyanäthin, das als das bestuntersuchte Kyanalkin hier als Beispiel gewählt werden möge. Eine von E. v. Meyer verfaßte zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Versuchsergebnisse findet man in den Berichten der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften.[4]) Der Besprechung des Reaktionsmechanismus möge der Konstitutionsbeweis des Hauptproduktes[5]) dieser Reaktion vorausgeschickt werden. Erhitzt man Kyanäthin mit Salzsäure einige Stunden lang auf 180—200° oder behandelt man es in Eisessiglösung mit den bekannten braunen Stickoxyden, so wird eine Amidogruppe gegen Hydroxyl aus-

[1]) Ann. Chem. 65, 269 (1847).
[2]) Ber. 2, 319 (1869); 4, 176 (1871).
[3]) Dies. Journ. [2] 19, 484 (1879); 22, 261 (1880).
[4]) Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Kl. 57, 324 (1905); Chem. Centr. 1906, I, S. 941.
[5]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 22, 267 (1880); 26, 342 (1882).

getauscht oder, was auf dasselbe hinauskommt, eine Imidogruppe gegen ein Sauerstoffatom. Die so entstehende, von E. v. Meyer als „Oxybase“ bezeichnete Verbindung ist nun 5-Methyl-2,4-diäthyl-6-oxypyrimidin (1 bzw. 2 oder 3), denn sie entsteht bei einer von Pinner[1]) einige Jahre vorher aufgefundenen Reaktion aus Propionamidin und Propionylpropionsäureester[2]) unter Austritt von Wasser und Alkohol:

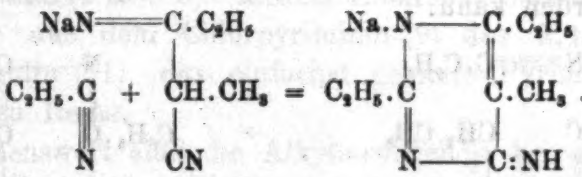


Die drei Formeln (1), (2) und (3) sind mit Rücksicht auf mögliche Tautomerie als gleichwertig zu betrachten. Für das Kyanäthin ergeben sich nach dem oben Gesagten demnach die drei Konstitutionsformeln (4), (5) und (6). Neben den Formeln (1) und (4) sind ferner noch zwei andere, sehr ähnliche in Betracht zu ziehen, in denen die eine Doppelbindung im Ring statt in 2-, 3-Stellung zwischen 1 und 2 steht und das vereinzelte Wasserstoffatom am Stickstoffatom Nr. 3 (vgl. hierzu das N-Alkylpyrimidon (13)). Ein Argument gegen die Formel (6)

[1]) Pinner, Ber. 17, 2519 (1884).
[2]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 39, 156, 262 (1889).

wird weiter unten erwähnt. Der meist gebrauchte rationelle Name des Kyanäthins, 5-Methyl-2,4-diäthyl-6-aminopyrimidin, entspricht der Formel (5).

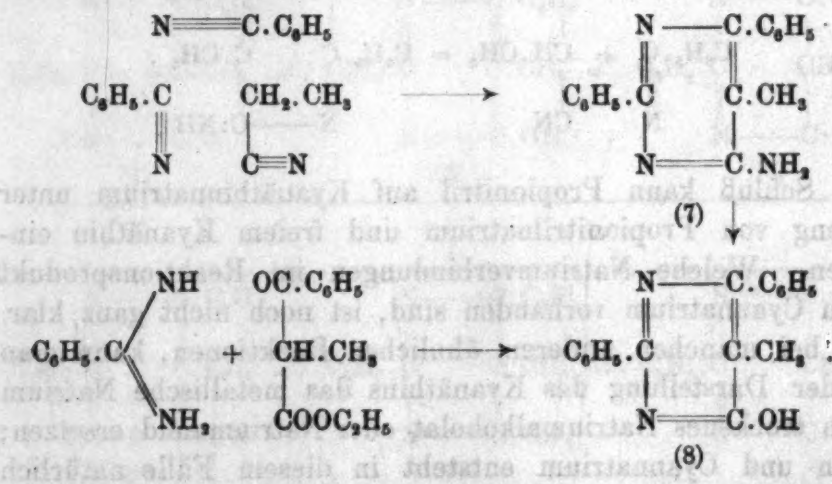
Der Mechanismus der Bildung des Kyanäthins ist zum größten Teil aufgeklärt.[1]) Zur Darstellung des Kyanäthins erhitzt man überschüssiges Cyanäthyl in einer Kohlensäureatmosphäre mit metallischem Natrium bis zum völligen Verbrauch des Metalls. Hierbei geht ein Drittel des Natriums in Cyannatrium über unter Bildung der äquimolekularen Menge Äthan. Zunächst entsteht also offenbar Dipropionitrilnatrium (vgl. S. 19). Wahrscheinlich folgt hierauf der Zusammentritt von Propionitril mit Dipropionitrilnatrium zu Kyanäthinnatrium etwa in folgender Art:



Zum Schluß kann Propionitril auf Kyanäthinnatrium unter Bildung von Propionitrilnatrium und freiem Kyanäthin einwirken. Welche Natriumverbindungen im Reaktionsprodukt neben Cyannatrium vorhanden sind, ist noch nicht ganz klar. Wie bei manchen anderen, ähnlichen Reaktionen, kann man bei der Darstellung des Kyanäthins das metallische Natrium durch trockenes Natriumalkoholat oder Natriumamid ersetzen; Äthan und Cyannatrium entsteht in diesem Falle natürlich nicht oder nur in ganz geringer Menge. Eine wichtige Stütze für die hier dargelegte Theorie der Kyanäthinbildung ist die Tatsache, daß das aus Propionitril und Natrium in ätherischer Lösung entstehende Gemisch von Cyannatrium und Dipropionitrilnatrium mit oder ohne Propionitril bei etwa 150° Kyanäthin (bzw. dessen Natriumderivat) liefert. Der Umstand, daß zur Kyanäthinbildung der Zusatz von Propionitril nicht un-

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 22, 262 (1880); 37, 412 (1888); 38, 584 (1888); 39, 194 (1889); Rob. Wache, ebenda 39, 246 (1889); R. Schwarze, ebenda 42, 1 (1890); G. Herfeldt, ebenda 53, 246 (1896); E. v. Meyer, Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Kl. 57, 324 (1905); Chem. Centr. 1906, I, S. 941.

bedingt nötig ist, zeigt, daß bei 150° wenigstens ein Teil des Dipropionitrilnatriums in Propionitril und Propionitrilnatrium zerfällt. Auch „gemischte" Kyanalkine kann man darstellen entweder durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch verschiedener Nitrile oder in der Weise, daß man ein Nitril in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt und das so bereitete Gemisch von Cyannatrium und Dinitrilnatrium mit einem anderen Nitril auf höhere Temperatur erhitzt. Zum Beispiel kann man nach diesen Methoden aus Propionitril und Benzonitril das 2,4-Diphenyl-5-methyl-6-aminopyrimidin (7) aufbauen, dessen Konstitution sich daraus ergibt, daß es mit salpetriger Säure oder Salzsäure in ein auch aus Benzamidin und Methylbenzoylessigester darstellbares Oxypyrimidin (8) übergeführt werden kann:[1])



(7)

(8)

Dieses Beispiel zeigt, daß im Gemisch mit Nitrilen von der allgemeinen Formel $R.CH_2.CN$ auch Nitrile anderer Art, wie zum Beispiel Benzonitril, $C_6H_5.CN$, zu gemischten Kyanalkinen zusammentreten können. Das ist deswegen bemerkenswert, weil Benzonitril oder Isopropylcyanid[2]), $(CH_3)_2:CH.CN$, mit Natrium keine Kyanalkine zu liefern vermögen. Es scheint also für die Entstehung der Kyanalkine notwendig zu sein, daß mindestens eines der drei Nitrilmoleküle am α-Kohlenstoff-

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 39, 195 (1889); 40, 303 (1889); R. Schwarze, ebenda 42, 9, 16 (1890).

[2]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 37, 400 (1888); R. Schwarze, ebenda 42, 4 (1890).

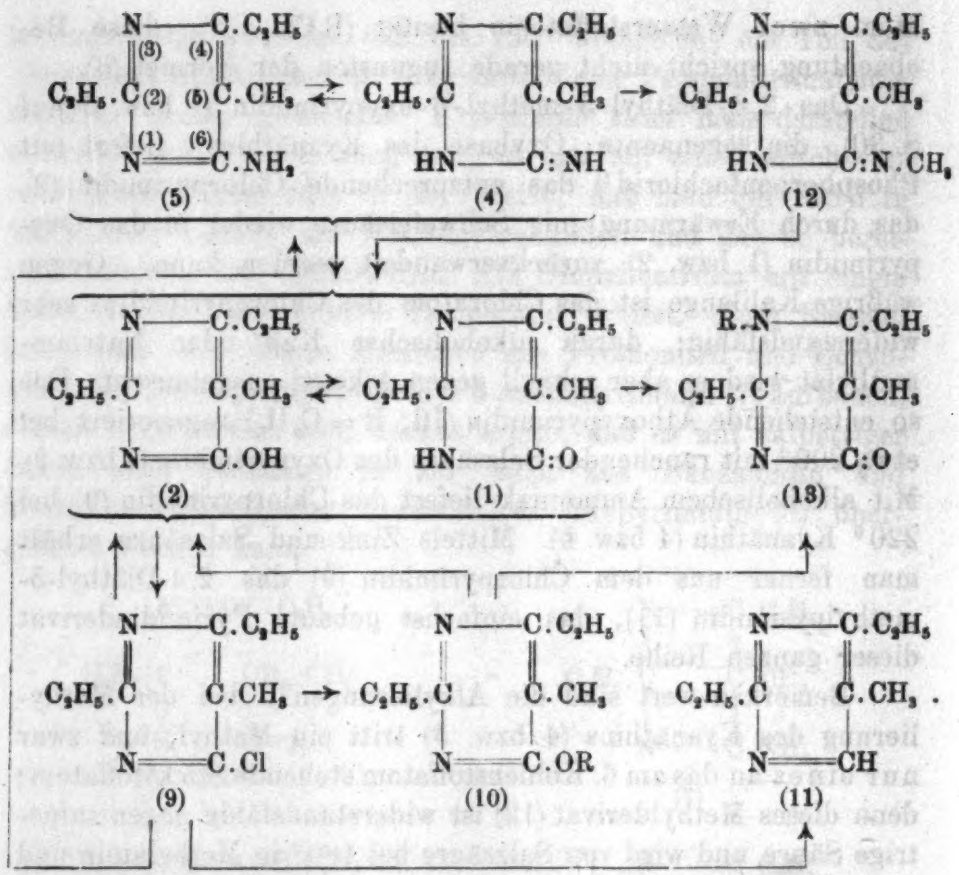
atom zwei Wasserstoffatome besitzt ($R.CH_2.CN$); diese Beobachtung spricht nicht gerade zugunsten der Formel (6).

Das 2,4-Diäthyl-5-methyl-6-oxypyrimidin (1 bzw. 2 auf S. 30), die sogenannte „Oxybase des Kyanäthins", liefert mit Phosphorpentachlorid[1]) das entsprechende Chlorpyrimidin (9), das durch Erwärmung mit Schwefelsäure wieder in das Oxypyrimidin (1 bzw. 2) zurückverwandelt werden kann. Gegen wäßrige Kalilauge ist das Chloratom des Chloropyrimidins sehr widerstandsfähig; durch alkoholisches Kali oder Natriummethylat wird es aber schnell gegen Alkoxyl ausgetauscht. Das so entstehende Äthoxypyrimidin (10; $R = C_2H_5$) regeneriert bei etwa 200° mit rauchender Salzsäure das Oxypyrimidin (1 bzw. 2). Mit alkoholischem Ammoniak liefert das Chlorpyrimidin (9) bei 220° Kyanäthin (4 bzw. 5). Mittels Zink und Salzsäure erhält man ferner aus dem Chlorpyrimidin (9) das 2,4-Diäthyl-5-methylpyrimidin (11), das einfachst gebaute Pyrimidinderivat dieser ganzen Reihe.

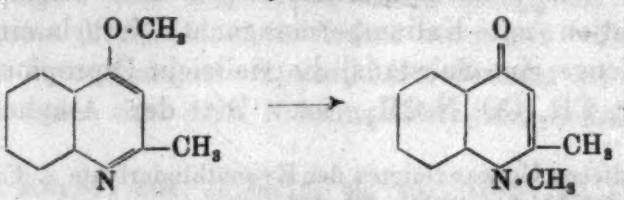
Bemerkenswert sind die Alkylierungen[2]): bei der Methylierung des Kyanäthins (4 bzw. 5) tritt ein Methyl, und zwar nur eines an das am 6. Kohlenstoffatom stehende Stickstoffatom; denn dieses Methylderivat (12) ist widerstandsfähig gegen salpetrige Säure und wird von Salzsäure bei 180° in Methylamin und das Oxypyrimidin (1 bzw. 2) gespalten. Auch für dieses Methylcyanäthin (12) kommen mehrere Strukturformeln in Betracht, die hier nicht besprochen zu werden brauchen. Das Oxypyrimidin hat außer den Eigenschaften einer recht schwachen Base auch die eines Phenols oder Dicarbonsäureimids; es löst sich in wäßriger Alkalilauge und wird aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt. Mit Jodalkylen liefert es in Alkalilaugen unlösliche N-Alkylpyrimidone (13), die mit den gleich zusammengesetzten Alkoxypyrimidonen (10) isomer, nicht identisch sind. Das N-Methylpyrimidon (13; $R = CH_3$) liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Methylamin und in geringer Menge eine Substanz, die vielleicht Dipropionylmethylamid, $(CH_3.CH_2.CO)_2N.CH_3$, ist. Bei der Alkylierung des

[1]) Zu diesen Umwandlungen der Kyanäthinderivate s. E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 22, 261 (1880); 26, 337 (1882).

[2]) Zu den Alkylierungen s. E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 22, 266 (1880); 26, 343—346, 348—355, 365 (1882); 39, 270—272 (1889).



Oxypyrimidins (1 bzw. 2) tritt also das Alkyl zweifellos an eines der beiden Stickstoffatome. Die hier gegebene Formulierung, bei der das Alkyl am Stickstoffatom Nr. 3 steht, ist nicht die einzig mögliche; das Alkyl könnte vielleicht auch an dem anderen Stickstoffatom stehen. Das aus dem Chlorpyrimidin (9) mit Natriummethylat darstellbare Methoxypyrimidin (10; R = CH_3) lagert sich bei 270° zum größeren Teil in das N-Methylpyrimidon (13; R = CH_3) um, ganz ähnlich wie γ-Methoxychinaldin sich in N-Methylchinaldon verwandelt:



Zwischen den Alkoxypyrimidinen (10) und den N-Alkylpyrimidonen (13) scheinen noch andere Beziehungen zu bestehen:

bei der Alkylierung des Oxypyrimidins (1 bzw. 2) in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Alkyljodiden oder bei der Umsetzung seines Silbersalzes mit Halogenalkylen scheinen neben dem am Stickstoff alkylierten Hauptprodukte (13) geringe Mengen des isomeren Alkoxypyrimidins (10) zu entstehen.

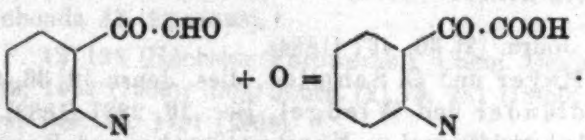
Die hier besprochenen Umwandlungen des Kyanäthins und seiner Derivate haben nach verschiedenen Richtungen Ähnlichkeit mit den Umsetzungen vieler anderer heterocyklischer Verbindungen, z. B. des Isatins und der Purinderivate. Unsere jetzige Kenntnis der auf diesen Gebieten immer wiederkehrenden Tautomerieerscheinungen gestattet heute eine hinreichend sichere und verhältnismäßig recht einfache Deutung der Versuchsergebnisse, die vor 30—35 Jahren verwirrend und höchst widerspruchsvoll erscheinen mußten, ganz besonders einem Schüler Kolbes, der den damals noch nicht sehr zahlreichen Beobachtungen dieser Art und den in mancher Hinsicht noch unfertigen, theoretischen Deutungsversuchen mißtrauisch, wenn nicht gar direkt ablehnend gegenüberstand. Es unterliegt keinem Zweifel, daß insoweit, als der Einfluß der Schulung reicht, ein Schüler Kolbes diesen Problemen gegenüber eine schwierigere Stellung hatte, als ein Schüler Kekulés oder Baeyers.

Isatosäure.

Kurz vor seinem Tode hatte Kolbe[1]) Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Isatins begonnen. Durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure erhielt er eine Substanz anscheinend sauren Charakters, die er Isatosäure nannte. Kolbe vermutete, daß Isatin „Stickstoffbenzoylformyl", und Isatosäure die zu diesem Aldehyd gehörige Säure sei:

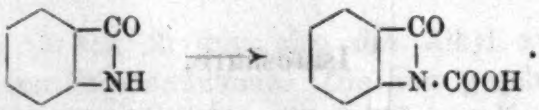
$$(C_6H_4NCO),\ COH + O = (C_6H_4NCO),\ COOH$$

oder, übersetzt in die Schreibweise der Strukturchemie:



[1]) H. Kolbe, dies. Journ. [2] 30, 84, 124 (1884).

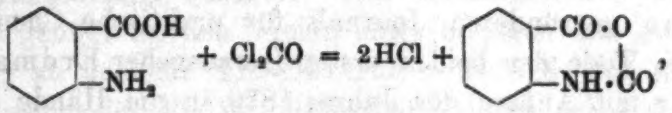
Daß die Annahme des einwertigen Stickstoffatoms selbst Kolbe, dem geschworenen Feinde der Lehre von der konstanten Valenz, hier etwas kühn erschien, zeigt der in der vorläufigen Mitteilung enthaltene Hinweis auf die noch unentschiedene Frage, ob das Molekulargewicht der Isatosäure nicht vielleicht verdoppelt werden muß, ob sie ein- oder zweibasisch ist. Gerade als Kolbe die Untersuchung der Einwirkung der Säuren, Basen und des Wassers auf Isatosäure im wesentlichen abgeschlossen hatte, ereilte ihn der Tod. E. v. Meyer veröffentlichte die Ergebnisse dieser Versuche nach Kolbes Aufzeichnungen.[1]) In dem Schlußabsatze, der nach Kolbes mündlichen Äußerungen niedergeschrieben worden war, wurde die Annahme des einwertigen Stickstoffatoms aufrecht erhalten. Aber gleich in den ersten Zeilen der dieser Abhandlung unmittelbar folgenden Mitteilung (a. a. O., S. 484), in der E. v. Meyer über seine Fortsetzung der Kolbeschen Versuchsreihe berichtet, nimmt die Sache eine ganz andere Wendung. E. v. Meyer und G. Schmidt machten die experimentell nicht ganz einfache Entdeckung[2]), daß die Isatosäure identisch mit der sogenannten Anthranilcarbonsäure ist, einer Säure, die Friedländer und Wleügel[3]) aus Anthranil und Chlorkohlensäureester bei 140° gewonnen hatten:



Daher wurde von nun an die Isatosäure als Anthranilcarbonsäure aufgefaßt und formuliert. Einige Jahre später erfolgte jedoch auf diesem Gebiete wieder eine Umwälzung, sehr wahrscheinlich die letzte. Es zeigte sich, daß man aus der Friedländer-Wleügelschen Synthese keinen sicheren Schluß auf die Konstitution der sogenannten Anthranilcarbonsäure ziehen kann, und daß diese „Säure" gar keine Carbonsäure, sondern das Anhydrid einer Dicarbonsäure ist.[4]) Das wichtigste Be-

[1]) Dies. Journ. [2] 30, 467 (1884).
[2]) E. v. Meyer und G. Schmidt, dies. Journ. [2] 36, 386 ff. (1887).
[3]) Friedländer und Wleügel, Ber. 16, 2227 (1883).
[4]) Zur Anhydridformel s. Niementowsky und Rozański, Ber. 22, 1673 (1889).

weisstück war hier die Erdmannsche Synthese[1]) aus Anthranilsäure und Chlorkohlenoxyd:



welche zur Folge hatte, daß man Kolbes Isatosäure und die Friedländer-Wleügelsche Anthranilcarbonsäure jetzt Isatosäureanhydrid nennt. Die übrigen Versuche E. v. Meyers und seiner Schüler[2]) über Isatosäureanhydrid brachten im wesentlichen Vervollständigungen der Kolbeschen Versuche, z. B. die Einwirkung von Alkoholen auf Isatosäureanhydrid, Übertragung auf das aus p-Toluidin bereitete p-Methylisatosäureanhydrid, sowie auf die Halogenderivate des Isatosäureanhydrids und ähnliches mehr. Auch Weddige wurde durch Kolbes Arbeiten veranlaßt, dieses Gebiet ungefähr gleichzeitig mit E. v. Meyer zu bearbeiten.[3]) Auf die Bedeutung des Isatosäureanhydrids als Zwischenprodukt bei der technischen Darstellung der Anthranilsäure aus Phthalimid[4]) sei hier nur kurz hingewiesen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das kompliziert zusammengesetzte Produkt, welches E. v. Meyer und G. Schmidt aus Isatosäureanhydrid in heißer Eisessiglösung erhielten[5]), mit den von H. Meyer dargestellten Polyanthranoylanthranilsäuren[6]), $NH_2.C_6H_4.CO—NH.C_6H_4.CO— \ldots NH.C_6H_4.COOH$, nahe verwandt ist.

---

[1]) Ernst Erdmann, Ber. **32**, 2159 (1899).

[2]) W. Panaotović, dies. Journ. [2] **31**, 122 (1885); E. v. Meyer und Th. Bellmann, ebenda **33**, 18 (1886); R. Dorsch, ebenda S. 32; W. Panaotović, ebenda S. 57; E. v. Meyer und G. Schmidt, dies. Journ. [2] **36**, 370 (1887).

[3]) Vgl. z. B.: A. Weddige, dies. Journ. [2] **31**, 124 (1885); **36**, 141 (1887); A. Weddige und M. Körner, ebenda S. 155; A. Weddige und H. Finger, dies. Journ. [2] **35**, 262 (1887); ebenda **37**, 431 (1888); H. Finger, ebenda **48**, 92 (1893).

[4]) D.R.P. 127138 (Höchster Farbwerke); Chem. Centralblatt **1902**, I, 78; Ber. **39**, 1057 (1906); dies. Journ. [2] **79**, 281 (1909); **80**, 1 (1909); Hans Meyer, Ber. **39**, 1451 (1906).

[5]) E. v. Meyer und G. Schmidt, dies. Journ. [2] **36**, 380 (1887).

[6]) Hans Meyer, Ann. Chem. **351**, 267 (1907).

Journal für praktische Chemie.

Die Schriftleitung des im Jahre 1834 von Otto Linné Erdmann gegründeten Journals für praktische Chemie war nach dem Tode der beiden ersten Herausgeber Erdmann und Werther mit Anfang des Jahres 1870 in die Hände Kolbes übergegangen. Hiermit begann die „neue Folge" des Journals; ihr erster Band trägt zugleich die Nummer 109 der mit dem Jahre 1834 beginnenden Numerierung, eine Doppelnumerierung, die sich bis heute erhalten hat. Neun Jahre redigierte Kolbe das Journal allein. Auf dem Titelblatt des 19. Bandes der neuen Folge, des ersten Bandes des Jahres 1879, erschien zum ersten Male E. v. Meyers Name neben dem Kolbes. E. v. Meyer hatte, wie er in seinen Erinnerungen schreibt, von nun an alle Eingänge zu prüfen und in zweifelhaften Fällen Kolbe vorzulegen. „Die Eigenart des Meisters, sein zähes Festhalten an dem, was er für gut hielt, seine heftige Abneigung gegen das, was er als modernes Unkraut bezeichnete, seine scharfe Feder, die keinen noch so berühmten Gegner schonte, machten es dem Mitarbeiter nicht leicht, die Aufnahme tüchtiger Abhandlungen, deren Gegenstand Kolbe fern lag, durchzusetzen. Zuweilen gelang es mir, ihn zu bewegen, in seiner Kritik maßvoller zu sein, als dies bei der ersten Niederschrift der Fall war. Meist scheiterten die Milderungsversuche daran, daß Kolbe das Recht für sich in Anspruch nahm, die Dinge beim rechten Namen zu nennen. Die Wahrheit ging ihm über alles." Diese gemeinsame Schriftleitung dauerte nur sechs Jahre, da Kolbe im November 1884 plötzlich starb. E. v. Meyer stand nun vor der schwierigen Frage, was aus dem Journal werden solle. Kolbes scharfe Kritik hatte so manchen dem Journal entfremdet, der unter anderen Umständen diese Zeitschrift vielleicht gern gefördert hätte. Hauptsächlich aus Pietät gegen seinen Lehrer, dessen Lieblingswunsch die Erhaltung seiner Zeitschrift war, übernahm E. v. Meyer trotz abratender Stimmen dennoch die schwierige Aufgabe, die Schriftleitung ganz allein weiter fortzuführen. In diesem Entschlusse bestärkte ihn die Bereitwilligkeit einer stattlichen Zahl berühmter Autoren[1]) des In-

[1]) Dies. Journ. [2] 31, erstes Blatt (ohne Seitenzahl) (1885).

und Auslandes, die früher bereits im Journal publiziert hatten und nun im Verein mit neuen Mitarbeitern der Zeitschrift ihre Unterstützung zusagten. Zur Kennzeichnung des Nachwuchses genügt es, den Namen eines einzigen der „neuen Mitarbeiter" zu nennen: Th. Curtius.[1]) E. v. Meyer wurde bei der Führung der Redaktionsgeschäfte durch seine ausgedehnten persönlichen Beziehungen gewiß oft sehr wirksam unterstützt. Durch regelmäßigen Besuch der Naturforscherversammlungen hatte er allmählich fast alle in akademischer Stellung tätigen Chemiker deutscher Zunge kennen gelernt. Redaktionsnöte sind ihm trotzdem natürlich nicht erspart geblieben. Manchmal mag er wohl an Manuskriptmangel gelitten haben; später kam aber das Gegenteil. Die in den letzten Jahren vor dem Kriege immer gewaltiger anschwellende Hochflut wissenschaftlicher Produktion konnte nur dadurch bewältigt werden, daß am Schluß der Jahre 1911 und 1913 je ein sehr dickes Sonderheft ausgegeben wurde, das die Bände 84 und 88 um etwa die Hälfte vergrößerte. Selbstverständlich förderte E. v. Meyer nach Kräften alle Bestrebungen zur Verminderung des Umfanges der Veröffentlichungen. Mit gutem Beispiel ging er selbst voran; den Inhalt dreier Dissertationen konzentrierte er einmal[2]) auf den sehr geringen Raum von 17 Druckseiten. J. Bredts zweckmäßiger Vorschlag[3]) zur Platzersparnis bei der Mitteilung der Analysenergebnisse erschien zuerst im Journal für praktische Chemie und fand bei E. v. Meyer lebhaften Anklang und kräftige Förderung. Das von M. M. Richter 1884 in den „Tabellen der Kohlenstoffverbindungen" zum ersten Male angewandte, sehr zweckmäßige Prinzip der Registrierung organisch-chemischer Verbindungen wurde 1898 in den Jahresregistern der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft[4]) eingeführt; das Journal für praktische Chemie und Liebigs

---

[1]) Curtius' erste Publikationen erschienen in diesem Journal [2] 24, 225 und 239 (1881).

[2]) E. v. Meyer, P. Fischer, A. Nicolaus und Fr. Näbe, dies. Journ. [2] 82, 521 (1910).

[3]) J. Bredt, dies. Journ. [2] 83, 397 (1911).

[4]) Ber. 31, 3368 (1898).

Annalen der Chemie[1]) folgten mit derselben Einrichtung im Jahre 1899.[2])

In diesem Zusammenhange sei erwähnt, daß E. v. Meyer in seiner Eigenschaft als Schriftleiter des Journals im April 1892 in Genf an der Versammlung zur Verbesserung der organisch-chemischen Nomenklatur teilnahm. Der Meinungsaustausch mit so vielen berühmten Chemikern fast aller Kulturvölker war höchst anregend, das Ergebnis der Verhandlungen jedoch nicht allzu groß.

Abgesehen davon, daß mit Kolbes Tod die scharfe Kritik selbstverständlich aus dem Journal verschwand, erhielt sich der Charakter des Journals unter E. v. Meyers Schriftleitung fast unverändert. Neben umfangreichen Arbeiten schweren Kalibers erschienen kürzere, mitunter auch vorläufige Mitteilungen, neben rein experimentellen Arbeiten auch solche von mehr theoretisierender Richtung. Organisch-chemische Arbeiten wechselten in bunter Reihenfolge ab mit anorganischen und analytischen. Nur die physikalisch-chemischen Mitteilungen wurden nach der Gründung der physikalisch-chemischen Zeitschriften im Journal für praktische Chemie seltener. Einigen Autoren, die dem Journal besonders nahe gestanden hatten, widmete E. v. Meyer nach ihrem Tode Nachrufe. Außer dem ausführlichen Nekrolog auf Kolbe[3]) sind hier noch die kürzeren Nachrufe auf Stohmann[4]), Blomstrand[4]) und R. Schmitt[5]) zu erwähnen. E. v. Meyers historisches Interesse zeigt sich auch im Journal in mehreren Gelegenheitsschriften[6]) über aktuelle Themata aus der Geschichte der Chemie und in der Veröffentlichung einiger historisch-chemischer Abhandlungen aus der Feder anderer Autoren.

Ernst Mohr.

---

[1]) Ann. Chem. 308, 345 (1899).

[2]) Die Anfertigung der Autoren-, Sach- und Formelregister besorgt für das Journal für prakt. Chemie schon seit Jahren Herr Dr. Bahrmann.

[3]) Dies. Journ. [2] 30, 417 (1884).

[4]) Dies. Journ. [2] 56, 397 (1897).

[5]) Dies. Journ. [2] 57, 397 (1898).

[6]) Zur Erinnerung an Carl Wilhelm Scheele, dies. Journ. [2] 46, 581 (1892). Aus Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren, ein Gedenkblatt zu seinem 100. Geburtstage, ebenda 67, 433 (1903). Die Karlsruher Chemiker-Versammlung im Jahre 1860, ebenda 83, 182 (1911).

Über das Kaliumdichromat als Urmaß (III);

von

Dr. G. Bruhns, Charlottenburg.

Verhalten von Kaliumchlorochromat und -jodochromat gegen Jodwasserstoff.

Nachdem sich im zweiten Teil dieser Abhandlung[1]) ergeben hat, daß von einer katalytischen Einwirkung der Dichromsäure auf Jodwasserstoff und in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoff, durch welche eine Vermehrung des ausgeschiedenen Jods über den berechneten Betrag hinaus veranlaßt werden könnte, nicht wohl die Rede sein kann, möchte ich nunmehr eine Untersuchung einschieben, die mit der Frage eines Überwertes des Kaliumdichromats allerdings nur in mittelbarem Zusammenhang steht, dagegen von großer Wichtigkeit für die Gleichmäßigkeit der Messungen mit diesem Urmaß ist.

J. Wagner gibt nämlich zur Erklärung der vermeintlich durch seine Versuche bewiesenen Oxydation von Jodwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft (oder richtiger: der wäßrigen Lösungen), welche durch eine katalytische Wirkung der Dichromsäure zustande kommen soll, einige, allerdings für den Zweck gar nicht taugliche Auseinandersetzungen[2]), indem er auf das bekannte Péligotsche Salz, Kaliumchlorochromat, $CrO_2\langle^{Cl}_{OK}$, hinweist. Wagner glaubt, daß in der angesäuerten Mischung von Kaliumdichromat und Jodkalium die Bildung einer diesem Péligotschen Salz entsprechenden Jodverbindung: $CrO_2\langle^{J}_{OK}$ anzunehmen sei, deren freie Säure $CrO_2\langle^{J}_{OH}$ trotz der oxydierenden Wirkung der Chromsäure auf den Jodwasser-

[1]) Dies. Journ. [2] 93, 312 (1916).
[2]) Maßanalytische Studien S. 69—72.

stoff zu entstehen vermöchte. Anstatt nun aber von einer beschleunigten Wirkung des Sauerstoffs auf diese angenommene Verbindung zu sprechen, durch welche doch wohl die Katalyse zustande kommen soll, lenkt Wagner vielmehr die Aufmerksamkeit auf eine verlangsamte Jodausscheidung, die er und (getrennt von ihm) Ihle bei der Messung von Dichromatlösungen zuweilen beobachtet haben, und die durch eine vorübergehende Entstehung von Jodchromsäure erklärt werden soll.

Bei der hervorragenden Wichtigkeit, die derartige Störungen für die Sicherheit der Jodmessungen mittels Chromaten erlangen können, habe ich mir große Mühe gegeben, sie ebenfalls zu beobachten, allein es ist mir bisher niemals gelungen. Auch Wagner vermochte, wie er angibt, die Bedingungen für den Eintritt der Erscheinung nicht festzustellen; ihr Wesen schildert er wie folgt:

„Stellt man den Titer unter Verwendung von 20 ccm 0,05 n-Kaliumdichromat, 20 ccm 0,2 n-Jodkalium und 10 ccm 2 n-Salz- oder Schwefelsäure, so sind 20 ccm 0,05 n-Thiosulfatlösung zu verbrauchen. Es kommt nun aber zuweilen vor, daß nach Zusatz von 15 ccm Thiosulfatlösung die Lösung kein freies Jod mehr enthält und erst nach einigen Minuten wieder Jod in ihr auftritt. Entfernt man dieses durch Thiosulfat, so erscheint bald von neuem Jod; die Bildung geht nun aber außerordentlich langsam vor sich, bis die den 20 ccm entsprechende Menge ausgeschieden ist. Im allgemeinen verläuft die Reaktion aber sehr schnell, so daß man unmittelbar nach dem Mischen die Titration beginnen und vollenden kann. . . . Praktisch ergibt sich der Schluß, daß man Kaliumdichromat als Mittel zur jodometrischen Titerstellung verwerfen muß; allenfalls kann es zu Vergleichszwecken benutzt werden. Am meisten Empfehlung verdient das Kaliumbijodat und demnächst das Kaliumbromat, weil sie sich am leichtesten reinigen lassen.“ [1])

[1]) Ich führe diesen Schlußsatz mit an, um darauf hinzuweisen, wie wenig zuverlässig diese Empfehlungen sind. Bei dem Kaliumbijodat ist die Gefahr einer Verunreinigung mit Monojodat oder Trijodat in einem ähnlichen Grade vorhanden, wie bei dem Kaliumbioxalat durch Beimischung von Monoxalat und Tetroxalat, weswegen das Bioxalat be-

Wie schon angedeutet, vermochte ich bei einer etwa 15jährigen Beschäftigung mit der Jodmessung durch Kaliumdichromat noch niemals diese ungewöhnliche Erscheinung zu beobachten, und es ist mir auch bisher nicht bekannt geworden, daß sie von anderer Seite, als lediglich von Wagner, beschrieben wäre. Das ist bei einer für die wissenschaftliche Erforschung so überaus lehrreichen Abweichung wohl nur so zu erklären, daß es auch anderen Leuten noch nicht vergönnt war, diese seltene Erscheinung wahrzunehmen. Seitdem ich die Wagnersche Abhandlung kenne, habe ich ferner wohl ein dutzendmal besondere Versuche unter genauer Einhaltung der angegebenen Stärken der Lösungen und andererseits auch unter veränderten, für die Abweichung voraussichtlich günstigen Verhältnissen angestellt, allein immer vergebens: es zeigte sich stets die volle Ausscheidung des Jods auf einmal, und selbst wenn die Verdünnung so stark gewählt wurde, daß eine merkbare Verzögerung eintrat, so war doch nie ein zeitweiser Stillstand im Verlauf zu bemerken, wie ihn Wagner schildert. Als ein Beispiel mögen die im zweiten Teile dieser Abhandlung[1]) angeführten Reihen XVII—XX zur Messung sehr geringer Mengen von Chromsäure dienen, besonders aber deren erste Spalten mit 1 ccm 9,2 n-Schwefelsäure bzw. 6 n-

---

kanntlich aufgegeben worden ist. Bezüglich des Kaliumbromats ist es eine feststehende, wenn auch schwer erklärliche Tatsache, daß selbst häufiger wiederholtes Umkrystallisieren nicht zur völligen Entfernung des Bromkaliums führt, welches bei der üblichen Herstellung des Bromats gleichzeitig gebildet wird. Die von Wagner benutzten Bromate gaben denn auch (a. a. O., S. 65) auf Zusatz von Salzsäure zu ihrer Auflösung sofort eine Gelbfärbung (Zeichen der Umsetzung von Bromsäure mit Bromwasserstoff), während reine Bromsäure dies in der Verdünnung nicht tut. Auch führt Wagner selbst an, daß die Prüfung des Bromats auf Bromid nach Stas ihm nicht ganz zuverlässig erschiene, weil man kleine Mengen von Silberbromid in der mit viel Salpetersäure versetzten Flüssigkeit übersehen könnte. So gaben denn auch gerade die von Wagner untersuchten Kaliumbromate die niedrigsten aller von ihm beobachteten Jodmessungen (99,47 %; ein anderes $KBrO_3$ sogar nach einmaligem Umkrystallisieren nur 97,83 %!). Natriumbromate verhielten sich ähnlich und wurden, obwohl die Ergebnisse noch besser als bei den Kaliumsalzen waren, von Wagner selbst als nicht empfehlenswert bezeichnet.

[1]) Dies. Journ. [2] 93, 331—334 (1916).

Salzsäure. Auch Seubert und Henke erwähnen in ihrer schönen Arbeit über die Bestimmung von Chromsäure durch Jodmessung[1]) nichts von Unregelmäßigkeiten der Jodausscheidung. So darf man also wohl annehmen, daß die von Wagner beobachteten Verzögerungen nur äußerst selten auftreten, und da sie sich bei sorgfältiger Beobachtung etwaiger ungewöhnlicher Nachbläuungen von selbst verraten, so kann aus ihnen meines Erachtens ein Grund nicht abgeleitet werden, um auf die Verwendung des Kaliumdichromats, oder weiterhin überhaupt auf die Bestimmung von Chromsäure durch Jodmessung zu verzichten. Ich unterlasse es daher auch, meine vielen vergeblichen Versuche zur Beobachtung der Verzögerung zu beschreiben und möchte nur bestimmte Versuchsreihen anführen, die mir zur Beurteilung der Sachlage besonders wichtig erscheinen.

Wenn nämlich eine Entstehung von Halogenchromaten die Ursache der Abweichung bilden sollte, so ließe sich erwarten, daß die Erscheinung am leichtesten zu beobachten wäre, indem man die Auflösung eines krystallisierten derartigen Salzes benutzt. Das Kaliumchlorochromat ist käuflich und bietet also eine bequeme Gelegenheit hierzu. Da es sich mit Wasser zersetzt — die gelbroten Krystalle werden sofort undurchsichtig und weißlich — und dabei wahrscheinlich in Chromsäure und Chlorkalium, oder auch in Kaliumdichromat und Salzsäure zerfällt, so verwendete ich nicht allein eine Lösung in destilliertem Wasser, sondern bereitete noch eine zweite unter Zusatz von so viel Salzsäure, wie der oben angeführten Wagnerschen Angabe entspricht. Im letzteren Falle mußte also bei Verwendung einer 0,05 n-Lösung für Jodmessung genau dieselbe Mischung entstehen, wie Wagner sie aus Kaliumdichromat und Salzsäure erzeugte, nur daß im vorliegenden Falle das angeblich entstehende Chlorochromat schon fertig gebildet in die Flüssigkeit ge-

[1]) Z. f. angew. Chemie 13, 1147—1154 (1900). Diese Abhandlung war mir bis vor kurzem leider nicht bekannt geworden. Obwohl darin die Bedingungen der Einwirkung systematisch erforscht sind, läßt sie doch gerade für die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Chromsäure eine Lücke, die durch meine oben erwähnten Versuchsreihen ausgefüllt wird.

bracht war. Aber auch dieser Weg führte nicht zu dem ungewöhnlichen Ergebnis, wie die folgenden beiden Versuchsreihen zeigen.

Reihe XXII. Kaliumchlorochromat, in reinem Wasser gelöst, mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Jodkalium zersetzt.

1,5032 g Kaliumchlorochromat von Kahlbaum wurden bei 20° zu 501,00 ccm aufgelöst, diese Flüssigkeit ist rechnungsmäßig (CrO_3KCl = 174,56 g/Liter = 3 n) etwa 0,0515 n stark; jedoch waren die Krystalle nicht völlig frei von eingeschlossener Salzsäure. Die Thiosulfatlösung war etwas verdünnter als 0,1 n und durch einen geringen Zusatz von Alkali haltbar gemacht; sie wurde unmittelbar nach der Vermischung der Lösungen zugesetzt.

1. Je 20 ccm 0,05 n-CrO_3KCl + 20 ccm 0,2 n-KJ + 10 ccm 2 n-HCl verbrauchten
10,25, 10,28 ccm Thiosulfat.

2. Je 20 ccm CrO_3KCl + 10 ccm HCl + 20 ccm KJ verbrauchten
10,25, 10,23 ccm Thiosulfat.

3. Je 20 ccm KJ + 10 ccm HCl + 20 ccm CrO_3KCl verbrauchten
10,27, 10,30 ccm Thiosulfat.

4. Je 20 ccm CrO_3KCl + 20 ccm KJ + 10 ccm 2 n-Schwefelsäure verbrauchten
10,30, 10,31 ccm Thiosulfat.

5. Je 20 ccm CrO_3KCl + 10 ccm H_2SO_4 + 20 ccm KJ verbrauchten
10,27, 10,30 ccm Thiosulfat.

6. Je 20 ccm KJ + 10 ccm H_2SO_4 + 20 ccm CrO_3KCl verbrauchten
10,25, 10,24 ccm Thiosulfat.

7. 20 ccm CrO_3KCl + 20 ccm KJ ohne Säure $2^1/_2$ Stunden lang stehen gelassen, verbrauchten 1,80 ccm Thiosulfat, dann mit 10 ccm H_2SO_4 angesäuert, sofort noch weitere 8,47 ccm, im ganzen also
10,27 ccm Thiosulfat.

In keinem dieser Fälle trat eine wesentliche Nachbläuung ein. Die Reihenfolge der Vermischung ist so gut wie gleichgültig; stets wird sofort die volle Menge Thiosulfat verbraucht. Der Versuch unter 7 gab durch längeres Stehenlassen der Mischung von Chlorochromat mit der vierfachen Menge Jod-

kalium Gelegenheit zur Bildung von Jodochromat, um zu erproben, ob dies für die Verzögerung günstig sei; aber auch hier blieb der Erfolg aus.

Das Chlorochromat dient als kräftiges Oxydationsmittel in der Technik; dies spricht auch nicht für die Festigkeit der Verbindung. Immerhin kann der Zerfall des Salzes bei der Auflösung in reinem Wasser die Veranlassung sein, daß eine Verzögerung der Jodausscheidung nicht zu beobachten war. Ich stellte deshalb noch eine Lösung in verdünnter Salzsäure her, da die Verbindung aus dieser unzersetzt krystallisiert.

Reihe XXIII. Kaliumchlorochromat — in Salzsäure gelöst und mittels Jodkalium zersetzt.

0,6021 g Chlorochromat wurden in 33,3 ccm 6 n-HCl gelöst; hierbei trat keine weißliche Trübung der Krystalle auf. Von der mit Wasser zu 50,2 ccm aufgefüllten Lösung wurden je 5 ccm mit 25 ccm Wasser verdünnt und bildeten so dieselbe Mischung, wie in Reihe XXII aus 20 ccm der dortigen Chlorochromatlösung und 10 ccm 2 n-HCl erhalten wurde.

1. Je 5 ccm CrO_3KCl-HCl-Mischung (ohne weiteren Zusatz von Wasser) + 20 ccm 0,2 n-KJ verbrauchten

10,29, 10,18, 10,22 ccm Thiosulfat.

Bei der ersten von diesen Messungen, die so schnell als irgend möglich ausgeführt wurden, schien mir ein annäherndes Verschwinden der Jodfärbung schon nach Zusatz von 8,5 ccm, bei der zweiten nach 9,2 ccm, bei der dritten nach 9,7 ccm Thiosulfatlösung einzutreten. Die weitere Ausscheidung von Jod ging aber so schnell vor sich, daß von einem auch nur ähnlichen minutenlangen Stillstand, wie ihn Wagner erwähnt, nicht gesprochen werden kann. Vielmehr kann die ganze Beobachtung wegen der Schnelligkeit des Vorübergehens der Erscheinung nur durch Vergleichung mit den nachfolgenden Messungen als zutreffend bezeichnet werden; denn bekanntlich scheiden auch Kaliumdichromat und freie Chromsäure nicht augenblicklich die ganze berechnete Menge Jod aus.

2. Je 5 ccm CrO_3KCl-HCl-Mischung + 25 ccm Wasser + 20 ccm 0,2 n-KJ verbrauchten sofort

10,28, 10,31, 10,25 ccm Thiosulfat,

ohne daß eine Verzögerung bemerkbar wurde.

3. Als nunmehr wieder ohne Zusatz von Wasser, also wie unter 1, gearbeitet wurde, war ebenfalls eine Verzögerung nicht mehr wahrnehmbar, sondern es wurden sofort verbraucht

10,25, 10,26 ccm Thiosulfat.

Man gewinnt also den Eindruck, daß in der Auflösung des Chlorochromats in Salzsäure (deren Stärke nach der Auffüllung zu 50 ccm genau 4 n betrug) im Laufe dieser Versuche eine Veränderung eingetreten ist, die sich durch Beschleunigung der Jodausscheidung kundgibt. Es ist hiernach nicht von der Hand zu weisen, daß anfänglich vorhandenes Chlorochromat die geringe Verzögerung der Jodausscheidung verursacht, und daß deren allmähliches Verschwinden mit einer Zerlegung des Chlorochromats durch das Wasser Hand in Hand geht.

Da nun Bromochromat und Jodochromat noch leichter zersetzlich sind, als Chlorochromat, so müssen wohl ganz besonders günstige, bisher aber noch unbekannte Umstände zusammentreffen, wenn etwa die Bildung von Jodochromat zu den in Rede stehenden Verzögerungen der Jodausscheidung bei der Messung Anlaß geben sollen. Ich habe daher von einer Wiederholung der Versuche mit dem wegen seiner Zersetzlichkeit nur schwierig darzustellenden Jodochromat abgesehen.

Verhalten von Kaliumchlorochromat und Chromsäure gegen Jodkalium.

Dagegen schien mir die Ausdehnung der Untersuchung in einer anderen Richtung von Bedeutung. Bekanntlich kann man das Chlorochromat seiner Formel CrO_3KCl nach rein äußerlich als zusammengesetzt betrachten aus CrO_3 und KCl, und es ist in der Tat auch aus diesen beiden Stoffen herstellbar.[1]) Mithin liegt die Möglichkeit vor, daß es in verdünnter wäßriger Lösung auch wieder in dieselben Bestandteile zerfällt und nicht in Kaliumdichromat und Salzsäure, wie man annehmen sollte nach der Beobachtung Péligots, daß beim Verdunsten der wäßrigen Lösung Krystalle von $K_2Cr_2O_7$ zurückbleiben.

[1]) Péligot [Ann. Chim. Phys. 52, 267 (1833)] setzte noch Salzsäure hinzu, Ditte [Compt. rend. 134, 337 (1902)] erhielt das Chlorochromat aus Chromsäure und Chlorkalium allein.

Tritt nun die Zerlegung durch Wasser in CrO_3 und KCl ein, so darf erwartet werden, daß die Lösung sich ganz ähnlich verhält, wie eine gleich starke Auflösung von reiner Chromsäure. Dies wurde durch die nachfolgende Versuchsreihe bestätigt.

Reihe XXIV. Einwirkung von Kaliumchlorochromat und von Chromsäure auf Jodkalium.

Es wurde eine Auflösung von reiner (schwefelsäurefreier) Chromsäure hergestellt und diese so verdünnt, daß sie bei der Jodmessung die gleiche Stärke zeigte, wie die in den vorhergehenden Reihen verwendete Lösung von Kaliumchlorochromat. Die hier benutzte Thiosulfatlösung war etwa 0,05 n stark und neutral.

20,00 ccm Chlorochromat verbrauchten . . 23,20 ccm Thiosulfat;
20,00 ccm Chromsäure verbrauchten . . . 23,17 ccm Thiosulfat.

Es wurden nun Mischungen dieser Lösungen mit 0,2 n-Jodkaliumlösung in dem von Wagner (vgl. oben) angegebenen Verhältnis, jedoch ohne Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure, hergestellt, so daß die Ausscheidung des Jods nur sehr langsam und unvollständig vor sich ging. Nach Ablauf bestimmter Zeiten wurde mit dem Thiosulfat unter Zusatz von stets genau gleichen Mengen Jodzinkstärkelösung gemessen. Darauf fügte ich noch je 10 ccm 2 n-HCl hinzu und stellte den Gesamtverbrauch an Thiosulfat fest; dies geschah, um die Einwirkung der Chromsäure bzw. des Chlorochromats auf das bei der anfänglichen Messung entstandene Tetrathionat zu erproben. Die Mischungen wurden im Dunkeln aufbewahrt; sie verbrauchten:

nach	Chlorochromat	(Summe)	Chromsäure	(Summe)
10 Minuten	1,85 ccm	(23,21 ccm)	1,83 ccm	(23,15 ccm)
20 „	2,42 „	(23,11 „)	2,38 „	(23,15 „)
30 „	2,72 „	(23,10 „)	2,72 „	(23,18 „)
55 „	3,24 „	(22,13 „)	—	—
71 „	—	—	3,26 „	(22,30 „)
132 „	3,64 „	(22,17 „)	—	—
137 „	—	—	3,58 „	(22,38 „)
265 „	4,01 „	(22,39 „)	—	—
270 „	—	—	3,87 „	(22,46 „)

nach	Chlorochromat	(Summe)	Chromsäure	(Summe)
411 Minuten	4,25 ccm	(22,59 ccm)	—	—
413 „	—	—	4,06 ccm	(22,54 ccm)
24 Stunden	4,87 „	(22,63 „)	4,78 „	(22,72 „)
48 „	5,18 „	(22,94 „)	5,00 „	(22,86 „)
72 „	5,31 „	—	5,11 „	(22,85 „)

Von 50 Minuten an trat in beiden Mischungen eine Trübung ein, die sich bei 12 stündigem Stehen als brauner Bodensatz (CrO_2?) bei beiden in ganz gleichmäßiger Art ablagerte. Dieser feinkrystallisierte Niederschlag löst sich ein wenig langsam in der verdünnten Säure; führt man also die Schlußmessung zu frühzeitig aus, so entstehen mehrmalige Nachbläuungen.

Die Einwirkung gleichwertiger Mengen von Chlorochromat und von Chromsäure auf überschüssiges Jodkalium verläuft also ganz gleichartig. Eine geringe, bei dem Chlorochromat hervortretende Mehrwirkung wird ihre Erklärung darin finden, daß dieses Salz kleine Mengen von Salzsäure in Gestalt von Mutterlauge einschließt, wie es sich erweisen läßt, indem man bei trockener Witterung zerriebenes Chlorochromat in ein trockenes Glasgefäß einschließt und nach einigen Stunden durch den Geruch oder einen Streifen Lackmuspapier die Luft in dem Gefäß prüft. Durch Säuremessung läßt sich diese geringe Menge Salzsäure nicht nachweisen, weil das Chlorochromat in ähnlicher Weise, wie bei dem Kaliumdichromat gezeigt wurde[1]), mit Phenolphtalein und Alkali einen zu niedrigen Säurewert anzeigt. Auch bei dieser Messung verhält sich übrigens das Chlorochromat ganz wie eine Mischung von Chromsäure mit Chlorkalium — ich gedenke darauf später in anderem Zusammenhange noch zurückzukommen —, aber ich möchte auf diese Tatsache kein Gewicht legen, denn der Zusatz von Alkali ist offenbar ein so starker chemischer Eingriff, daß die Molekel des Chlorochromats augenblicklich gesprengt wird.

---

[1]) Siehe im ersten Teil dieser Abhandlung, dies. Journ. [2] 93, 85 ff. (1916).

Bildet sich in verdünnten Lösungen Kaliumjodochromat?

Die Versuche der Reihe XXIV leiden an dem Mangel, daß in den mittels Kaliumchlorochromat hergestellten Mischungen bei dessen Zerfall eine chemisch gleichwertige Menge Kaliumchlorid entsteht, während die Chromsäuremischungen dieses Salz nicht enthalten. Die beiden Arten von Mischungen sind also nicht streng vergleichbar, und es mag sein, daß die beobachteten, zwar kleinen Unterschiede auch hiervon mit herrühren.

In der gleichen Weise, wie das Kaliumchlorochromat, kann man sich nun auch das Jodochromat auf zweierlei Weise entstanden denken, nämlich:

1. aus Chromsäure und Jodkalium nach der Gleichung

$$CrO_3 + KJ = CrO_3KJ \quad \text{und}$$

2. aus Kaliumdichromat und Jodwasserstoff nach der Gleichung

$$K_2Cr_2O_7 + 2HJ = 2CrO_3KJ + H_2O.$$

Beschreitet man diese beiden Wege, so erhält man dem Prozentgehalt nach identische Mischungen, und die Ergebnisse der Vergleichung müssen daher einwandfreier ausfallen.

In beiden Fällen beobachtet man nun eine sofort einsetzende und schnell fortschreitende Ausscheidung von Jod, die darauf hindeutet, daß das Kaliumjodochromat in der verdünnten wäßrigen Lösung nicht beständig ist, wofern es sich überhaupt bilden sollte. Diese Jodausscheidung bietet das bequemste Mittel, um die beiden verschiedenartigen Mischungen nach dem Zeitverfahren zu vergleichen. Es wurden dazu folgende Lösungen benutzt:

1. 0,1 mol-Jodkalium, hergestellt durch Auflösung von 16,6 g reinstem Salz zu 1000 ccm.

2. 0,1 mol-Chromsäure, hergestellt durch Auflösung von 10,0 g trockener, schwefelsäurefreier Chromsäure von Kahlbaum zu 1000 ccm.

3. 0,1 n-Kaliumdichromat, hergestellt durch Auflösung von 4,9033 g mehrmals umkrystallisiertem Salz (B 1) zu 1000 ccm.

4. 0,1 mol-Jodwasserstoff, hergestellt durch Verdünnung frisch destillierter starker Jodwasserstoffsäure und Messung mittels eingestellter

Natronlauge kurz vor jedesmaliger Anstellung der Mischung (nachdem eine ganz geringe Gelbfärbung der Säure durch Zusatz eines Tropfens Thiosulfatlösung entfernt worden war).

Schließlich wurde noch zur Vergleichung herangezogen:

5. 0,05 mol-Ammoniumdichromat, hergestellt durch Auflösung von 12,6042 g eines zweimal umkrystallisierten Salzes von Kahlbaum zu 1000 ccm.

Zur Messung diente eine etwa 0,05 n-starke neutrale Thiosulfatlösung; von dieser Lösung verbrauchten:

je 2,00 ccm der Chromsäurelösung 12,10, 12,15, im Mittel 12,125 ccm;

je 2,00 ccm der Kaliumdichromatlösung 12,12, 12,12, im Mittel 12,12 ccm;

je 2,00 ccm der Ammoniumdichromatlösung 12,12, 12,12, im Mittel 12,12 ccm.

Die drei Lösungen besaßen also gleichen Oxydationswert bzw. Chromsäuregehalt.

Reihe XXV. Schnelligkeit der Jodausscheidung einerseits aus Gemischen von Dichromaten mit Jodwasserstoff und andererseits aus einem Gemisch von Chromsäure mit Jodkalium.

Es wurden folgende Lösungen hergestellt:

Ia. 50 ccm 0,1 mol-CrO_3 + 100 ccm dest. Wasser,
b. 50 ccm 0,1 mol-KJ + 100 ccm dest. Wasser;
IIa. 150 ccm 0,1 n-$K_2Cr_2O_7$,
b. 50 ccm 0,1 mol-HJ + 100 ccm dest. Wasser;
IIIa. 50 ccm 0,05 mol-$(NH_4)_2Cr_2O_7$ + 100 ccm dest. Wasser,
b. 50 ccm 0,1 mol-HJ + 100 ccm dest. Wasser.

Von dem Augenblick der Vermischung der Lösungen a) mit den Lösungen b) an wurde die Zeitdauer gerechnet, und jedesmal dienten 25 ccm der Mischung unter Zusatz frisch bereiteter Stärkelösung zur Messung des ausgeschiedenen Jodes mittels frisch hergestellter neutraler 0,01 n-Thiosulfatlösung. Die Mischungen wurden im Dunkeln aufbewahrt.

Zeitdauer	Mischung		
	I CrO_3 + KJ	II $K_2Cr_2O_7$ + HJ	III $(NH_4)_2Cr_2O_7$ + HJ
3 Minuten	0,90 ccm	0,90 ccm	0,90 ccm
$6^1/_2$ „	1,65 „	1,65 „	1,65 „
10 „	2,30 „	2,40 „	2,35 „
15 „	3,25 „	3,25 „	3,20 „
20 „	4,00 „	3,95 „	4,00 „
25 „	4,55 „	4,65 „	4,55 „
30 „	5,10 „	5,10 „	5,10 „
35 „	5,60 „	5,60 „	5,55 „
40 „	6,05 „	6,10 „	6,00 „
45 „	6,45 „	6,50 „	6,40 „
50 „	6,85 „	6,80 „	6,75 „

Die Wärme der Flüssigkeiten war bei allen (mehrfach wiederholten) Messungen, deren Mittelwerte die vorstehende Tabelle enthält, gleichmäßig 17,0°.

Es zeigt sich, daß die Jodausscheidung in allen drei Mischungen mit der gleichen Geschwindigkeit vor sich geht, und dies läßt vermuten, daß bei dem Zusammenbringen von Chromsäure und Jodkalium einerseits und von Dichromaten und Jodwasserstoff andererseits ein- und derselbe Stoff bzw. gleiche Systeme von Stoffen in der Lösung entstehen. Es wäre aber wohl voreilig, hieraus den Schluß ziehen zu wollen, daß dieser Stoff gerade das Kaliumjodochromat, wenn auch nur in der Hauptsache, sei. Die Ausscheidung von Jod beweist meines Erachtens im Gegenteil, daß entweder ein solches Salz überhaupt nicht entsteht, oder daß die Molekel des vielleicht im Anfange entstehenden Jodochromates nicht beständig ist, sondern einer Spaltung durch den Einfluß des Wassers unterliegt, indem sich in beiden Fällen gleiche Mengen der gleichen Spaltungsstoffe bilden.

Eine gewisse Wahrscheinlichkeit liegt für die vorübergehende Entstehung des Jodochromates vor nach den Untersuchungen von Seubert und Carstens[1]), da durch die sogenannte Ostwaldsche Isolation der einzelnen Bestandteile des

[1]) Z. f. anorg. Chemie 50, 53—66 (1906).

Systems Kaliumdichromat, Jodkalium, Salzsäure und Wasser nachgewiesen wurde, daß die erste Einwirkung von Chromsäure auf Jodwasserstoff wahrscheinlich dritter Ordnung ist, mithin außer Chromat- und Jodionen sich auch Wasserstoffionen daran beteiligen. Die einfachste denkbare Formel für diesen Vorgang:

$$CrO_3 + H^{\cdot} + J' = CrO_2\begin{matrix}J\\OH\end{matrix}$$

führt also zur Jodchromsäure. Wie diese dann weiter wirkt, darüber lassen sich heute nur Vermutungen aufstellen.[1])

Eine weitere Prüfung auf das Vorhandensein von Halogenchromsäuren in stark verdünnten Lösungen kann man mittels der von Ostwald zuerst beobachteten katalytischen Wirkung der Chromsäure auf ein Gemisch von Bromsäure und Jodwasserstoff[2]) durchführen. Von dem unzersetzten Kaliumchlorochromat läßt sich meines Erachtens eine entsprechende Beschleunigung der Jodausscheidung, wie sie der freien Chromsäure zukommt, nicht erwarten; mithin kann die Vergleichung von Gemischen, die chemisch gleichwertige Mengen von Chlorochromat und von Chromsäure enthalten, über den Zustand des ersteren in stark verdünnten Lösungen Aufschluß geben. Als günstige Nebenumstände kommen hierbei in Betracht, daß die Gegenwart freier Jodwasserstoffsäure der Zersetzung des Kaliumchlorochromats zweifellos ebenso entgegenwirkt, wie ein

---

[1]) Seubert und Carstens weisen (a. a. O.) aber auch darauf hin, daß der Forderung einer Einwirkung dritter Ordnung noch durch ganz andere Annahmen nachzukommen ist, z. B. unter Voraussetzung der von Ostwald nachgewiesenen Anwesenheit von Dichromsäureionen in den verdünnten Lösungen auf folgende Weise:

$$Cr_2O_7'' + H^{\cdot} + J' = Cr_2O_3 + HJO_3 + O''$$

mit den nachfolgenden Vorgängen:

$$O'' + H_2 = H_2O$$

und

$$HJO_3 + 5HJ = 3H_2O + 6J$$

oder

$$JO_3' + 6H^{\cdot} + 5J' = 3H_2O + 6J.$$

Hierbei würde also eine Bildung von Jodchromsäure nicht in Betracht kommen.

[2]) Z. f. physik. Chemie 2, 124—147 (1888).

Zusatz von Salzsäure, und daß höchstens eine Umwandlung in Jodochromat durch ihren Einfluß vermutet werden kann, also in diejenige Verbindung, um welche es sich bei unseren Untersuchungen in letzter Linie eigentlich handelt.

Reihe XXVI. Katalytische Wirkung von Chromsäure und von Kaliumchlorochromat auf ein Gemisch von Bromsäure und Jodwasserstoff.

Es wurden folgende Lösungen hergestellt:

1. eine 0,056 n starke Bromsäure (durch 100 fache Verdünnung einer, etwas freies Brom enthaltenden, von Kahlbaum bezogenen Säure),

2. eine 0,105 n starke Jodwasserstoffsäure (durch 50 fache Verdünnung einer frisch destillierten Säure),

3. eine stark verdünnte Lösung von schwefelsäurefreier Chromsäure (5 ccm = 6,41 ccm der unter 5 aufgeführten Thiosulfatlösung),

4. eine auf die gleiche Stärke verdünnte Lösung von krystallisiertem (schwach salzsäurehaltigem) Kaliumchlorochromat (5 ccm = 6,405 ccm Thiosulfat) und

5. zur Messung eine neutrale, ungefähr 0,04 n starke Lösung von Natriumthiosulfat.

Bei der Vermischung der beiden zuerst genannten Lösungen schied sich wegen der Anwesenheit von Brom sogleich eine gewisse Menge Jod aus, doch erscheint dies nicht weiter hinderlich, da die Zusammensetzung der Mischungen von Bromsäure und Jodwasserstoff und somit diese Nebenausscheidungen von Jod naturgemäß immer die gleichen bleiben mußten. Die Messung wurde ohne Hilfe von Stärke ausgeführt, sodaß am Schluß die gelbliche Farbe der noch vorhandenen Chromsäure hervortrat.

Die Untersuchungsgemische wurden in der Weise hergestellt, daß zu 100 ccm der Bromsäure zuerst 50 ccm Wasser ohne oder mit Chromsäure oder Chlorochromat und dann 100 ccm Jodwasserstoff gesetzt wurden, alles möglichst schnell und unter gutem Umschütteln. Von dem Augenblick der Zumischung des Jodwasserstoffs wurde die Zeitdauer der Einwirkung gerechnet, nach deren Ablauf je 15 ccm des Gemisches mit der Thiosulfatlösung möglichst schleunig gemessen wurden. Die Mischungen waren:

I. 100 ccm Bromsäure,
50 ccm destilliertes Wasser,
100 ccm Jodwasserstoff;

IIa. 100 ccm Bromsäure,
50 ccm Wasser, darin 1 ccm Chromsäure und
100 ccm Jodwasserstoff;

b. 100 ccm Bromsäure,
50 ccm Wasser, darin 1 ccm Chlorochromat und
100 ccm Jodwasserstoff;

IIIa. 100 ccm Bromsäure,
50 ccm Wasser, darin 2 ccm Chromsäure und
100 ccm Jodwasserstoff;

b. 100 ccm Bromsäure,
50 ccm Wasser, darin 2 ccm Chlorochromat und
100 ccm Jodwasserstoff;

IVa. 100 ccm Bromsäure,
50 ccm Wasser, darin 5 ccm Chromsäure und
100 ccm Jodwasserstoff;

b. 100 ccm Bromsäure,
50 ccm Wasser, darin 5 ccm Chlorochromat und
100 ccm Jodwasserstoff.

Es wurden verbraucht von:

Zeitdauer	Mischung						
	I ohne	IIa mit 1 ccm CrO_3	IIb mit 1 ccm CrO_3KCl	IIIa mit 2 ccm CrO_3	IIIb mit 2 ccm CrO_3KCl	IVa mit 5 ccm CrO_3	IVb mit 5 ccm CrO_3KCl
3 Min.	3,73 ccm	4,63	4,53	5,25	5,25	6,0	6,1
6 „	4,88 „	5,72	5,70	6,35	6,40	7,0	7,1
9 „	5,63 „	6,35	6,37	6,90	6,95	7,2	7,5
12 „	5,99 „	6,70	6,70	7,30	7,30	7,8	7,9
15 „	6,40 „	7,06	7,10	7,55	7,60	7,9	8,0
20 „	6,79 „	7,34	7,32	7,80	7,80	8,2	8,2
25 „	7,07 „	7,58	7,61	8,05	8,10	8,4	8,35
35 „	7,45 „	7,92	7,91	8,30	8,30	8,45	8,45
45 „	7,75 „	8,09	8,14	8,40	8,45	8,5	8,55
60 „	7,92 „	8,15	8,16	8,45	8,50	8,65	8,65
90 „	8,14 „	8,35	8,31	8,50	8,55	8,7	8,7

Auch hier war die Wärme der Gemische stets die gleiche von 17,0°.

Die durchweg gleiche beschleunigende Wirkung der Chromsäure und des Kaliumchlorochromates kann wohl nur durch die Annahme erklärt werden, daß in der Verdünnung das gesamte Chlorochromat durch das Wasser in Chromsäure und Kaliumchlorid zerlegt ist, wobei letzteres weder einen beschleunigenden noch einen verzögernden Einfluß ausübt.

Von einer irgendwie dauernden oder gar die Jodausscheidung verlangsamenden Bildung von Jodochromat, wie Wagner sie zur Erklärung der von ihm zuweilen beobachteten Unterbrechungen annahm, kann also wenigstens in starken Verdünnungen durchaus nicht die Rede sein, und dies ist für die Gleichmäßigkeit und Zuverlässigkeit der Jodmessungen mittels Chromaten und Dichromaten von der größten Bedeutung.

Charlottenburg, den 30. Dezember 1916.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

142. Über einen neuen Nachweis von Kohlenstoff in anorganischen und organischen Substanzen;

von

Ernst Müller.

Zur raschen quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl- und Eisenproben, die zurzeit besonders häufig ausgeführt werden muß, gibt es noch kein einfaches und billiges Verfahren.

Abweichend von den seither üblichen Methoden versuchte ich den Kohlenstoff im Stahl mittels des Stickstoffs von Alkaliazid als Cyanmetall abzufangen, dieses dann in Berlinerblau überzuführen und als solches eventuell durch Zentrifugieren volumetrisch zu bestimmen: Gewissermaßen eine Umkehrung der bekannten Stickstoffprobe in organischen Substanzen nach Lassaigne.

Gewichtsanalytisch ergaben die von mir seither angestellten Versuche noch keine brauchbaren Resultate, aber zum qualitativen Nachweis von Kohlenstoff in anorganischen wie organischen Verbindungen scheint mir mein Weg und das nachstehend beschriebene Verfahren recht gut geeignet zu sein.

Man erwärmt eine Mischung der zu prüfenden Substanz (etwa 0,02 g) mit etwa der 20 fachen Menge Kaliumazid in einem Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas zunächst so vorsichtig, daß die Zersetzung des Azids nach der Gleichung

$$2\,KN_3 = 2\,K + 3\,N_2$$

in Kalium und Stickstoff möglichst wenig heftig verläuft (Schutzbrille), dann erst erhitzt man stärker und glüht schließlich 2 Minuten lang.

Sehr wahrscheinlich bildet sich zunächst aus dem vom Zerfall des Kaliumazids herrührenden Stickstoff und Kalium Kaliumnitrid, K_3N, das sich dann weiter mit dem Kohlenstoff der betreffenden Probe zu Cyankalium vereinigt Dieses wird dann, wie bei der Prüfung auf Stickstoff üblich, als Berlinerblau nachgewiesen.

Noch empfindlicher wird die Probe, wenn man zur Mischung von Kaliumazid mit der zu untersuchenden Substanz vor dem Erhitzen noch ein kleines Stückchen reines, von Kohlenwasserstoffen sorgfältig befreites Kaliummetall hinzufügt. Wahrscheinlich wird durch diesen Zusatz die Menge des bei der Reaktion wohl entstehenden Kaliumnitrids vergrößert.

In der oben beschriebenen Weise läßt sich z. B. die Anwesenheit des Kohlenstoffs im Stahl, im Siliciumcarbid, im Calciumcarbid ebenso rasch und leicht bestimmen, wie im Äthylalkohol, in der Essigsäure, Benzoesäure oder im Chinizarin.

Mit der weiteren Ausarbeitung der Methode unter Verwendung reiner, gefahrlos zu handhabender Metallnitride sowie von Natriumamid bin ich zurzeit beschäftigt.

Heidelberg, 26. Januar 1917.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

Über die Synthese der Arylfettsäuren;

von

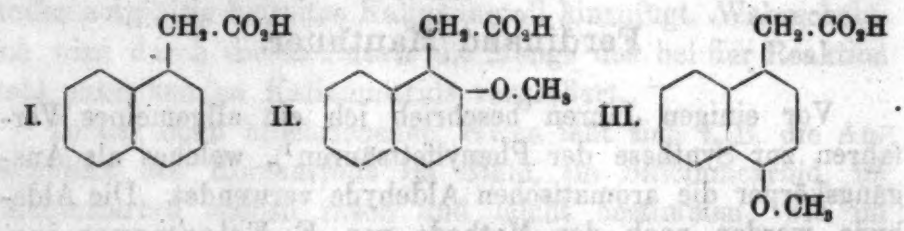
Ferdinand Mauthner.

Vor einigen Jahren beschrieb ich ein allgemeines Verfahren zur Synthese der Phenylfettsäuren[1]), welches als Ausgangskörper die aromatischen Aldehyde verwendet. Die Aldehyde werden nach der Methode von E. Erlenmeyer jun. mittels Hippursäure in die entsprechenden Azlactone übergeführt, die letzteren durch verdünnte Natronlauge hydrolysiert und die so entstehenden substituierten Phenylbrenztraubensäuren ohne vorherige Isolierung mittels Wasserstoffsuperoxyd zu den entsprechenden Phenylfettsäuren oxydiert.

Die großen Fortschritte, welche die Gewinnung der aromatischen Aldehyde in den letzten Jahren durch die Arbeiten von Gattermann sowie von Grignard gemacht hat, veranlaßten mich, obige Synthese auch in der Naphtalinreihe zu erproben. Zunächst wurde α-Naphtalinaldehyd, welcher nach den Angaben von F. Bodroux aus α-Bromnaphtalin bequem darstellbar ist, nach dieser Richtung hin untersucht. Der Aldehyd lieferte in normaler Weise ein Azlacton, aus dem sich durch die obigen Zwischenreaktionen die erwartete α-Naphtylessigsäure (Formel I) gewinnen ließ. Die vor kurzem beschriebenen Synthesen dieser Säure von F. Mayer und Tr. Oppenheimer[2]) sowie von W. Wislicenus und H. Elvert[3]), welche vom α-Methylnaphtalin ausgehen, sind für die Darstellung größerer Mengen zweckmäßiger. Hat man aber kein α-Methylnaphtalin zur Verfügung, so läßt sich α-Naphtylessigsäure nach meinem Verfahren aus dem leicht zugänglichen α-Bromnaphtalin un-

[1]) Ann. Chem. 370, 368 (1909). [2]) Ber. 49, 2137 (1916).
[3]) Ber. 49, 2820 (1916).

schwer erhalten. Aus β-Naphtolmethyläther wurde ferner nach der Gattermannschen Synthese β-Methoxy-α-naphtalinaldehyd bereitet; das aus diesem mittels Hippursäure dargestellte Azlacton lieferte analog die 2-Methoxy-1-naphtylessigsäure (Formel II), den Methyläther der von R. Stoermer[1]) beschriebenen 2-Oxy-1-naphtylessigsäure. Der durch die Gattermannsche Reaktion aus α-Naphtolmethyläther leicht erhältliche 4-Methoxy-1-naphtalinaldehyd führt in gleicher Weise zur 4-Methoxy-1-naphtylessigsäure (Formel III).



Zur Ergänzung der früheren Synthesen wurden endlich noch einige halogensubstituierte Benzaldehyde in die entsprechenden Halogenphenylfettsäuren umgewandelt.

Experimenteller Teil.

α-Naphtyl-essigsäure (Formel I).

Der nötige α-Naphtalinaldehyd wurde nach F. Bodroux[2]) aus α-Bromnaphtalin gewonnen und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Zur Überführung in das Azlacton wurden 7,5 g α-Naphtalinaldehyd, 4,7 g gepulvertes wasserfreies Natriumacetat, 7 g Hippursäure und 19 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser und Alkohol gut ausgewaschen. Ausbeute 5,5 g. Zur weiteren Reinigung wurde die Verbindung aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert.

0,1325 g gaben 0,3905 g CO_2 und 0,0523 g H_2O.
0,1413 g gaben 6,1 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2N$:		Gefunden:
C	80,26	80,38 %
H	4,34	4,42 „
N	4,68	4,80 „ .

[1]) Ann. Chem. 313, 91 (1900). [2]) Compt. rend. 138, 700 (1904).

Das Azlacton krystallisiert in gelben Nadeln, die bei 170 bis 171° schmelzen. Es löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in warmem, in Benzol und in siedendem Ligroin oder Äther ist es leicht, in Petroläther auch in der Wärme nur wenig löslich.

Zur Hydrolyse wurden 5 g Azlacton mit 50 ccm 10 prozent. Natronlauge 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde die alkalische Flüssigkeit mit Eiswasser abgekühlt, mit 25 ccm 10 prozent. Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Lösung 4 Stunden lang mit Wasserdampf destilliert und hierauf der noch warme Kolbeninhalt durch ein Faltenfilter gegossen. Beim Erkalten des Filtrats krystallisierte *α*-Naphtylessigsäure in langen Nadeln aus. Aus der Mutterlauge konnten durch Ausziehen mit Äther noch geringe Mengen der Säure gewonnen werden. Zur Reinigung wurde das Produkt aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die Substanz war in allen Eigenschaften identisch mit der von P. Boessneck[1]) aus *α*-Naphtoylameisensäure dargestellten Verbindung.

0,1236 g gaben 0,3514 g CO_2 und 0,0602 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	77,41	77,54 %
H	5,37	5,45 „ .

2-Methoxy-1-naphtyl-essigsäure (Formel II).

Der zu den nachfolgenden Versuchen erforderliche *β*-Methoxy-1-naphtalinaldehyd wurde nach der Vorschrift von Gattermann[2]) aus *β*-Naphtolmethyläther gewonnen.

Zur Kondensation wurden 5 g Aldehyd, 4,8 g Hippursäure, 3,2 g wasserfreies Natriumacetat und 25 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt, zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol gut gewaschen und aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2,5 g Azlacton.

0,1388 g gaben 0,3902 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.
0,1573 g gaben 6,3 ccm N bei 20° und 746 mm.

[1]) Ber. 16, 641 (1883). [2]) Ann. Chem. 357, 366 (1907).

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N$:		Gefunden:
C	76,59	76,66 %
H	4,55	4,62 „
N	4,25	4,40 „ .

Die Substanz bildet gelbe Nadeln, die bei 178—179° schmelzen. Sie ist in kaltem Alkohol schwer, in warmem sowie in Benzol leicht, in Petroläther aber sehr schwer löslich.

Die Spaltung geschah folgendermaßen: 5 g des Kondensationsproduktes wurden mit 50 ccm 10 prozent. Natronlauge 5 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und 5 Stunden mit Wasserdampf destilliert. Mit den Wasserdämpfen ging ein anfangs öliger Körper über, der aber bald in der Vorlage zu farblosen Blättchen erstarrte. Diese wurden abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,1500 g gaben 0,4598 g CO_2 und 0,0914 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O$:		Gefunden:
C	83,72	83,53 %
H	6,97	6,76 „ .

Nach der obigen Analyse und seinen Eigenschaften ist dieser Körper 2-Methoxy-1-methylnaphtalin. Die Substanz bildet farblose Blättchen, die bei 41—42° schmelzen und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die Verbindung wurde auf anderem Wege schon von K. Fries und E. Hübner[1]) dargestellt, die den Schmp. bei 39° fanden.

Die im Destillationskolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde noch warm durch ein Faltenfilter gegossen. Beim Abkühlen des Filtrats schieden sich 2 g einer neuen Substanz aus. Durch Extraktion der Lösung mit Äther konnte noch mehr davon gewonnen werden. Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 119—120°.

0,1255 g gaben 0,3161 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	68,84	68,69 %
H	4,84	4,78 „ .

Die Verbindung ist nach ihrer Zusammensetzung und nachfolgenden Umwandlung in 2-Methoxy-1-naphtylessigsäure

[1]) Ber. 39, 442 (1906).

die 2-Methoxy-1-naphtylbrenztraubensäure. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, dagegen sehr schwer in Petroläther.

Zur Umwandlung in 2-Methoxy-1-naphtylessigsäure wurden 2,5 g obiger Naphtylbrenztraubensäure unter Erwärmen in 20 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst, mit Eiswasser abgekühlt, 20 ccm 10 prozent. Wasserstoffsuperoxydlösung und noch 10 ccm Eisessig hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum nächsten Tage stehen gelassen, dann die ausgeschiedene Substanz abfiltriert und aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die so erhaltene 2-Methoxy-1-naphtylessigsäure schmolz bei 210—211°.

0,1573 g gaben 0,4175 g CO_2 und 0,0752 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	72,22	72,38 %
H	5,55	5,35 „ .

Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Äther, sowie in warmem Benzol, aber nur schwer in heißem Ligroin und fast gar nicht in Petroläther.

4-Methoxy-1-naphtyl-essigsäure (Formel III).

Der zur Darstellung nötige 4-Methoxy-1-naphtalinaldehyd wurde nach den Angaben von Gattermann[1]) aus 4-Oxy-1-naphtalinaldehyd mittels Jodmethyl dargestellt.

Zur Kondensation wurden 4,6 g Aldehyd mit 2,9 g Natriumacetat, 4,4 g Hippursäure und 12 ccm Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das gebildete Azlacton abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gut gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 2 g.

0,1385 g gaben 0,3897 g CO_2 und 0,0571 g H_2O.
0,1400 g gaben 5,3 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{15}O_3N$:		Gefunden:
C	76,59	76,73 %
H	4,55	4,61 „
N	4,25	4,38 „ .

[1]) Ann. Chem. 357, 365 (1907).

Das Azlacton krystallisiert in rotgelben Nadeln, die bei 189—190° schmelzen. Es ist nicht löslich in Benzol, schwer in kaltem, leicht dagegen in warmem Alkohol. Auch von Ligroin wird die Substanz aufgenommen, von Petroläther und Äther aber selbst beim Kochen nur schwierig.

5 g des Kondensationsproduktes wurden mit 50 ccm 10 prozent. Natronlauge 5 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, auf 0° abgekühlt, mit 25 ccm 10 prozent. Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nach 4 stündigem Destillieren mit Wasserdampf wurde heiß filtriert. Aus dem Filtrat krystallisierte beim Erkalten 4-Methoxy-1-naphtylessigsäure aus. Das Rohprodukt wurde durch Umlösen aus siedendem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle gereinigt.

0,1458 g gaben 0,3865 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	72,22	72,31 %
H	5,55	5,71 „ .

Die Säure bildet farblose Nadeln, die bei 144—145° schmelzen und in Alkohol, Benzol und Äther leicht, in warmem Ligroin schwer löslich, in Petroläther unlöslich sind.

p-Chlor-phenyl-essigsäure, $Cl.C_6H_4.CH_2.CO_2H$.

Das Lactimid der p-Chlorbenzoylaminozimtsäure ist schon von E. Friedmann und C. Maase[1]) dargestellt worden. Das Azlacton wurde in üblicher Weise verarbeitet. Angewandt: 5 g Azlacton, 50 ccm 10 prozent. Natronlauge, 25 ccm 10 prozent. Wasserstoffsuperoxyd; erhalten 1,8 g p-Chlorphenylessigsäure, die, aus Ligroin umkrystallisiert, bei 104—105° schmolz, in Übereinstimmung mit den Angaben von R. v. Walther und A. Wetzlich.[2])

0,1477 g gaben 0,3001 g CO_2 und 0,0593 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_7O_2Cl$:		Gefunden:
C	56,47	56,56 %
H	4,11	4,21 „ .

[1]) Biochem. Ztschr. 27, 97 (1910).
[2]) Dies. Journ. [2] 61, 195 (1900).

o-Chlor-phenyl-essigsäure, $Cl.C_6H_4.CH_2.CO_2H$.

Zur Darstellung des Azlactons wurden 10 g o-Chlorbenzaldehyd, 6,3 g wasserfreies Natriumacetat, 9,5 g Hippursäure und 25 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das Rohprodukt wurde zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und endlich aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Das reine Azlacton bildet gelbe Nadeln, die bei 158—159° schmelzen.

0,1370 g gaben 0,3415 g CO_2 und 0,0448 g H_2O.
0,1407 g gaben 6,6 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2NCl$:		Gefunden:
C	67,84	67,98 %
H	3,53	3,62 „
N	4,94	5,19 „ .

Die Substanz ist schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol. Auch von Benzol, Ligroin und Äther wird sie leicht beim Erwärmen aufgenommen, dagegen sehr schwer von Petroläther.

Das Kondensationsprodukt wurde ganz so verarbeitet wie bei den früheren Synthesen. Angewandt: 5 g Azlacton, 50 ccm 10 prozent. Natronlauge, 25 ccm 10 prozent. Wasserstoffsuperoxyd. Die erhaltene o-Chlorphenylessigsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 92°; H. Mehner[1]) fand den Schmelzp. 95°.

0,1224 g gaben 0,2532 g CO_2 und 0,0462 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_7O_2Cl$:		Gefunden:
C	56,46	56,40 %
H	4,11	4,19 „ .

m-Brom-phenyl-essigsäure, $Br.C_6H_4.CH_2.CO_2H$.

5 g m-Brombenzaldehyd, 4,8 g Hippursäure, 3,2 g wasserfreies Natriumacetat und 13 ccm Essigsäureanhydrid wurden 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das erhaltene Azlacton mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 156—157°. Die Substanz zeigte die gleichen Lös-

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 556 (1900).

lichkeitsverhältnisse, wie das vorher beschriebene Azlacton aus o-Chlorbenzaldehyd.

0,1447 g gaben 0,3113 g CO_2 und 0,0416 g H_2O.
0,1265 g gaben 4,7 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_2NBr$:		Gefunden:
C	58,53	58,67 %
H	3,05	3,22 „
N	4,26	4,23 „ .

Die in üblicher Weise aus dem Azlacton gewonnene m-Bromphenylessigsäure wurde aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Schmelzp. 100°, wie auch S. Gabriel[1]) angibt.

0,1291 g gaben 0,2116 g CO_2 und 0,0381 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_7O_2Br$:		Gefunden:
C	44,65	44,70 %
H	3,25	3,32 „ .

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist von Fräulein Elsa Mika ausgeführt worden.

Budapest, den 30. Januar 1917.

---

[1]) Ber. 15, 841 (1882).